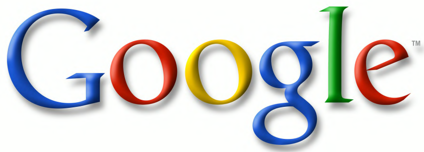


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

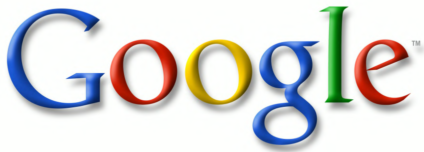
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Over dit boek

Dit is een digitale kopie van een boek dat al generaties lang op bibliotheekplanken heeft gestaan, maar nu zorgvuldig is gescand door Google. Dat doen we omdat we alle boeken ter wereld online beschikbaar willen maken.

Dit boek is zo oud dat het auteursrecht erop is verlopen, zodat het boek nu deel uitmaakt van het publieke domein. Een boek dat tot het publieke domein behoort, is een boek dat nooit onder het auteursrecht is gevallen, of waarvan de wettelijke auteursrechttermijn is verlopen. Het kan per land verschillen of een boek tot het publieke domein behoort. Boeken in het publieke domein zijn een stem uit het verleden. Ze vormen een bron van geschiedenis, cultuur en kennis die anders moeilijk te verkrijgen zou zijn.

Aantekeningen, opmerkingen en andere kanttekeningen die in het origineel stonden, worden weergegeven in dit bestand, als herinnering aan de lange reis die het boek heeft gemaakt van uitgever naar bibliotheek, en uiteindelijk naar u.

Richtlijnen voor gebruik

Google werkt samen met bibliotheken om materiaal uit het publieke domein te digitaliseren, zodat het voor iedereen beschikbaar wordt. Boeken uit het publieke domein behoren toe aan het publiek; wij bewaren ze alleen. Dit is echter een kostbaar proces. Om deze dienst te kunnen blijven leveren, hebben we maatregelen genomen om misbruik door commerciële partijen te voorkomen, zoals het plaatsen van technische beperkingen op automatisch zoeken.

Verder vragen we u het volgende:

+ *Gebruik de bestanden alleen voor niet-commerciële doeleinden* We hebben Zoeken naar boeken met Google ontworpen voor gebruik door individuen. We vragen u deze bestanden alleen te gebruiken voor persoonlijke en niet-commerciële doeleinden.
+ *Voer geen geautomatiseerde zoekopdrachten uit* Stuur geen geautomatiseerde zoekopdrachten naar het systeem van Google. Als u onderzoek doet naar computervertalingen, optische tekenherkenning of andere wetenschapsgebieden waarbij u toegang nodig heeft tot grote hoeveelheden tekst, kunt u contact met ons opnemen. We raden u aan hiervoor materiaal uit het publieke domein te gebruiken, en kunnen u misschien hiermee van dienst zijn.
+ *Laat de eigendomsverklaring staan* Het "watermerk" van Google dat u onder aan elk bestand ziet, dient om mensen informatie over het project te geven, en ze te helpen extra materiaal te vinden met Zoeken naar boeken met Google. Verwijder dit watermerk niet.
+ *Houd u aan de wet* Wat u ook doet, houd er rekening mee dat u er zelf verantwoordelijk voor bent dat alles wat u doet legaal is. U kunt er niet van uitgaan dat wanneer een werk beschikbaar lijkt te zijn voor het publieke domein in de Verenigde Staten, het ook publiek domein is voor gebruikers in andere landen. Of er nog auteursrecht op een boek rust, verschilt per land. We kunnen u niet vertellen wat u in uw geval met een bepaald boek mag doen. Neem niet zomaar aan dat u een boek overal ter wereld op allerlei manieren kunt gebruiken, wanneer het eenmaal in Zoeken naar boeken met Google staat. De wettelijke aansprakelijkheid voor auteursrechten is behoorlijk streng.

Informatie over Zoeken naar boeken met Google

Het doel van Google is om alle informatie wereldwijd toegankelijk en bruikbaar te maken. Zoeken naar boeken met Google helpt lezers boeken uit allerlei landen te ontdekken, en helpt auteurs en uitgevers om een nieuw leespubliek te bereiken. U kunt de volledige tekst van dit boek doorzoeken op het web via `http://books.google.com`


NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06909828 7





IETS OVER DE DISSOCIATIETHEORIE

VAN

DEVILLE.

(Ley)

IETS OVER DE DISSOCIATIETHEORIE

VAN

DEVILLE.

Academisch Proefschrift

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE

HOOGESCHOOL TE GRONINGEN,

OP GEZAG VAN DEN

RECTOR MAGNIFICUS

Mr. B. D. H. TELLEGEN,

Hoogleeraar in de Faculteit der Rechtsgeleerdheid,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN,

DOOR

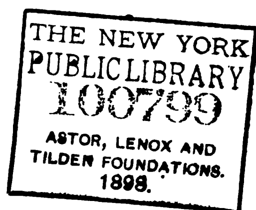
SIJBREN RIENKS VAN DER LEY,

van *Hallum*,

Op Woensdag, 29 Juni, 's namiddags te 1 uur.

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

TE GRONINGEN, BIJ J. B. WOLTERS, 1870.



Snelpersdruk van M. de Waal.

AAN MIJNE OUDERS

EN

MIJNE AANSTAANDE SCHOONMOEDER.

OPGEDRAGEN.

INLEIDING.

Bij de ontwikkeling van elke wetenschap misschien, doch bij die der natuurwetenschappen in 't bizonder is het dikwijls noodig, om nieuwe woorden in te voeren of de beteekenis van bestaande te wijzigen, ten einde nieuw ontdekte feiten of nieuwe beschouwingen duidelijk te kunnen uitdrukken. Bij de invoering van nieuwe woorden dient men echter omzichtig te zijn, dewijl het overtollige hier slechts verwarring kan bevorderen. Wordt door een nieuw woord enkel een feit uitgedrukt, dat even goed met bestaande woorden kan worden aangeduid, zoo kan het nieuwe woord overtollig, ofschoon overigens vrij onschadelijk zijn. Sluit de nieuwe uitdrukking echter bepaalde theoretische inzichten in, dan dienen ook deze onderzocht te worden vóór de aanneming van het woord, omdat door aanneming hiervan stilzwijgend de theorie zou zijn aangenomen.

In de meeste gevallen zien wij hierbij een strijd

ontstaan, over de vraag of het voorgestelde woord het burgerrecht verdient.

Wat gebeurt echter somtijds? Dat een woord ingevoerd wordt ter uitdrukking van een bepaald feit en als zoodanig weinig tegenkanting ondervindt; terwijl later bij nadere beschouwing van het feit zich een theorie ontwikkelt, die zich eveneens aan het woord hecht. Nu wordt door den een het woord in zijn eerste door een ander in zijn laatste beteekenis gebruikt, terwijl de bodem voor verwarring vruchtbaar is geworden.

Dit laatste heeft, naar ik meen, plaats gehad met de invoering van het woord Dissociatie. Langzamerhand wordt dit meer en meer in de nieuwere scheikundige werken opgenomen, doch niet altijd in de beteekenis, die Deville, waarvan het afkomstig is, daaraan volgens zijne tegenwoordige inzichten, wil hebben toe gekend.

De beteekenis, die het eerst aan het woord Dissociatie gegeven is, blijkt uit het volgende:

In het jaar 1857 werd door H. Sainte-Claire-Deville in eene vergadering van de »Académie des Sciences" te Parijs een verhandeling [1]) aangeboden, die den volgenden titel voert: »*De la Dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur.*" Hier wordt reeds dadelijk eene duidelijke definitie gegeven van hetgeen de schrijver onder dis-

---

[1]) Compte Rendu T: XLV. p. 857.

sociatie verstaat. Tot nadere omschrijving laat hij in het begin van zijn opstel dit volgen: »Lorsque la chaleur agit sur une matière quelconque, elle produit d'abord une dilatation que l'on attribue à une force que l'on a appelée *force répulsive de la chaleur*. Quand on choisit convenablement la matière destinée à l'expérience et qu'on élève suffisamment la température, la distance entre les molécules peut augmenter à ce point, qu'elles se séparent en tournant à l'état élémentaire. Alors il y a décomposition spontanée, en ce sens qu'aucun phénomène chimique n'intervient pour la déterminer. C'est ce que j'ai proposé d'appeler *la dissociation des corps composés.*"

Hieruit ziet men dat het woord dissociatie in beteekenis geheel overeenkomt met het woord ontleding, met deze restrictie evenwel, dat het eerste alleen gebezigd wordt in geval de ontleding enkel door warmte tot stand komt, en niet toepasselijk is, wanneer er scheikundig werkende stoffen of een galvanische stroom of andere invloeden in 't spel zijn. Men zou het woord ontleding kunnen beschouwen als een genus van verschijnsel waarvan dissociatie een species uitdrukt. Op gelijke wijze is de ontleding door een galvanischen stroom door Faraday met den naam electrolyse bestempeld. In analogie met deze benaming zou het woord *thermolyse* juister uitdrukking geweest zijn dan *dissociatie*, altijd in aanmerking nemende de beteekenis die bij de invoering hieraan gegeven is. Tot bevestiging dat Deville op dit

tijdstip nog niet dacht aan de beteekenis, die hij later aan het woord heeft gehecht, zal ik een paar aanhalingen uit zijne verhandeling doen. En ten bewijze dat andere schrijvers dit onderwerp behandelen volgens de eerste beschouwingen van Deville, zonder van zijne latere inzichten, in 1864 uitvoerig uiteengezet, eenige melding te maken, zal ik ook uit sommigen hunner werken eenige zinsneden mededeelen.

Opdat echter reeds dadelijk het onderscheid tusschen de oudere en nieuwere beteekenis van dissociatie in het oog valt, wil ik de laatste hier met een enkel woord aanstippen.

Men kan deze aldus formuleeren: *Dissociatie is gedeeltelijke ontleding door warmte.* Die gedeeltelijke ontleding is aldus te verstaan. Wanneer men b. v. waterdamp verhit tot 1000° à 1100° onder gewone luchtdrukking, zoo zal volgens Deville er een begin van ontleding ontstaan, die zich echter, hoe lang men die temperatuur ook moge behouden, niet tot de geheele massa kan uitstrekken. Gaat men de temperatuur verhoogen, zoo zal met het stijgen hiervan het ontlede gedeelte in vergelijking met het nog niet ontlede steeds toenemen, tot dat men de temperatuur van 2500° heeft bereikt, waarbij alle waterdamp zal zijn ontleed, omdat deze, volgens Deville, onder gewonen luchtdruk als zoodanig bij die temperatuur niet bestaan kan. Het essentieele kenmerk voor dissociatie in hare laatste beteekenis is dus, dat de ontleding *gedeeltelijk* plaats heeft.

Hiervan nu was in de eerste verhandeling geen sprake. Als voorbeelden van gemakkelijke dissociatie werden daar opgegeven: de vrijwillige ontleding van watervrij salpeterzuur bij gewone temperatuur, die van watervrije koolzure ammoniak bij ± 60°, die van ammonia bij roodgloeihitte. Verder de ontleding van water in aanraking met platina, dat tot zijn smeltingstemperatuur is verhit. Deze welbekende proef van Grove, die in 1847 gepubliceerd werd, is het uitgangspunt geweest van de reeks van proeven, die Deville en Debray later gedaan hebben over den invloed van hooge temperatuur op sommige verbindingen. De proef van Grove werd door Deville op grootere schaal herhaald. Uit de ontleding van waterdamp door gesmolten zilver en eveneens door gesmolten loodoxyde, welke proeven door Deville uitvoerig beschreven zijn, leidt hij af, dat de temperatuur bij deze laatste ontledingen weinig boven het smeltpunt van zilver ligt, en laat er op volgen: »Ainsi l'eau *n'existe plus* [1]) à la température de fusion de l'argent, et cependant l'hydrogène et l'oxygène en se combinant produisent une température telle, que leur flamme met en fusion l'iridium [2]). Comment se fait-il que cette flamme fonde le platine et que le platine fondu décompose l'eau?"

---

[1]) Waar ik het noodig geacht heb, heb ik cursief geschreven.
[2]) Het smeltpunt van zilver wordt geschat op 1000°, dat van platina op 1800° à 2000°, terwijl dat van Iridium nog hooger ligt.

Uit de eerste zinsnede dezer aanhaling blijkt, dat bij het smeltpunt van zilver geen water bestaan kan, en er dus totale ontleding moest plaats hebben. Om de vraag die er op volgt te beantwoorden, is Deville later van het denkbeeld van totale ontleding afgestapt en heeft eene theorie opgesteld, waarnaar de beteekenis van dissociatie is gewijzigd. Sprekende over de methode om kalium en natrium te bereiden, aangegeven door Gay-Lussac en Thenard, door n.l. gesmolten kali- of natron-hydraat te voeren over sterk gloeiend ijzer, zegt Deville het volgende:

»Je pense démontrer par l'expérience suivante que l'hydrate de soude et surtout l'hydrate de potasse sont *dissociés* avec une grande facilité à une température voisine de la fusion de la fonte, de sorte que le potassium, l'hydrogène et l'oxygène *ne sont réellement non combinés* à cette température.'' Hier staat dus weer het woord dissocatie enkel in de beteekenis van ontleding door warmte, zonder dat daarbij aan het gedeeltelijke der ontleding gedacht wordt. Dat ook andere schrijvers daaraan dezelfde beteekenis hechten, kan uit het volgende blijken. In »Graham-Otto's Ausführliches Lehrbuch der Chemie, vierte umgearbeitete Auflage, Bd. II. Abth. 1. pag. 248 leest men: »Grove zuerst beobachtete das Zerfallen des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff, die Dissociation des Wassers, bei hinreichend hoher Temperatur''. Na de beschrijving der proef en die van Deville met gesmolten platina volgt: »Da Wasserstoff

und Sauerstoff sich bei hoher Temperatur zu Wasser verbinden, so kann diese Zersetzung des Wassers durch hohe Temperatur auffallend erscheinen. Sie ist nicht auffallend, wenn man berücksichtigt, das die Zerzetzungstemperatur eine höhere ist, als die Verbindungstemperatur [1]), und dass die Zersetzungsproducte, das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, durch das vorhandene Wasser rasch unter die Verbindungstemperatur abgekühlt werden." In hetzelfde werk (Bd. II. Abth. 2. pag. 434) wordt bij de bespreking van chloorammonium gezegd. »Die Sache ist jetzt aufgeklärt. Der Salmiak verdampft nicht *unzersetzt*, sondern er zerfällt beim verdampfen in gleiche Volumina Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäuregas, *er wird dissociirt*, und der Dichte eines solchen Gemenges entspricht die von Bineau gefundene Dichte des Salmiakdampfs." In hoever men recht heeft om de kwestie der abnormale dampdichtheden als uitgemaakt te beschouwen, laat ik geheel daar. Ik heb deze tweede aanhaling gedaan uit hetzelfde werk, omdat de eerste voorkomt in eene aflevering gedrukt in 1863, en de ander in eene van 1865. In eene van 1867 (Bd. II. Abth. 1. pag. 1126) vinden wij weer dezelfde beteekenis voor dissociatie terug. Sprekende over de vorming van cyanammonium, door Ammoniakgas door een porseleinen buis met gloeiende houtskool te voeren, zegt

---

[1]) Door »Verbindungstemperatur" wordt hier iets anders verstaan als bij Deville door »température de combinaison."

Otto: »Die Bildung von Cyan unter diesen Umständen war schon früher von verschiedenen Chemikern beobachtet worden, aber man nahm die auftretende Cyanverbindung für Cyanwasserstoff. Streng genommen ist diese Annahme auch richtig, denn da Cyanammonium in höherer Temperatur *in Cyanwasserstoff und Ammoniak zerfällt*, *dissociirt wird*, so kann es nur entstehen, wenn man die bei dem Processe auftretenden flüchtigen Producte in eine kalt gehaltene Vorlage leitet."

Een geheel nieuwe definitie voor dissociatie vinden wij in een werkje van Friedrich Mohr, uitgegeven in 1868, met den weidschen titel »*Mechanische Theorie der Chemischen Affinität und die Neuere Chemie.*" Daar wordt ze aldus geformuleerd [1]). »Die Dissociation ist der entgegengesetzte Vorgang der chemischen Vereinigung, wobei der gasförmige Körper seine Molekularwärme wieder aufnimmt, die er bei der Vereinigung verloren hat." Deze definitie schijnt mij toe meer nieuw, dan gelukkig en juist gekozen te zijn. Zij onderscheidt zich in niets van de definitie die men aan ontleding in het algemeen zou kunnen geven. De bron waaraan de moleculairwarmte moet worden ontleend wordt niet vermeld; zoodat de ontleding even goed door electriciteit, of door een andere oorzaak kan ontstaan, als door warmte. Onder moleculairwarmte verstaat de schrijver de hoeveelheid energie die noodig

[1]) Pag. 121.

is om eene verbinding in zijne bestanddeelen te splitsen, en die weer vrij wordt bij de verbinding dezer. Van het gedeeltelijke der ontleding is geen sprake, niettegenstaande men, uit hetgeen de schrijver meer over dit onderwerp zegt, moet opmaken, dat hij met de uitvoerige verhandeling van Deville bekend is geweest, en eveneens met de kritiek hierover van van der Kolk, waarvan hij zegt dat »*die Einwendungen gegen Deville ohne Beweiskraft*" zijn. Dat zijne opvatting van dissociatie vrij wat ruimer is, dan die van Deville kan uit het volgende blijken. »Zu den Dissociationserscheiningen gehören auch *alle* Veränderungen, welche Gase beim durchleiten durch glühende Röhren erleiden". Hierbij heeft hij vooral koolwaterstoffen op het oog. Ik meen dat deze aanhalingen duidelijk genoeg aantoonen, dat, ofschoon de uitdrukking dissociatie meer en meer in de wetenschap wordt opgenomen, zij daar nog geenzins eene algemeen geldige en juist gedefinieerde beteekenis heeft verkregen. Het is dus allezins de moeite waard om te onderzoeken in hoeverre deze opname gerechtvaardigd is, en welke beteekenis, ingeval van opname, aan het woord moet worden gehecht. In de »*Leçons de Chimie professées* en 1864 et 1865", uitgegeven in 1866 door de »Société Chimique de Paris" komt een verhandeling voor van Deville, waarin hij op breedvoerige wijze tracht uiteen te zetten, hoe hij door vergelijking van de ontledingsverschijnsels door warmte met de verdampingsverschijnsels gekomen is

tot zijne zoogenaamde dissociatietheorie. In deze verhandeling zijn dezelfde stukken opgenomen, die de schrijver van tijd tot tijd gebracht heeft in de »Académie des Sciences", echter in zooverre gewijzigd, als zijne theoretische inzichten sedert de eerste publicatie's veranderd waren.

De weinige tegenspraak, die de theorie in de vergaderingen der Académie ondervonden heeft, mag wel mede een reden zijn, waarom zij door latere schrijvers voor gaaf is aangenomen, niettegenstaande in een zeer helder geschreven stuk van H. W. Schroeder van der Kolk [1]) verscheiden bezwaren hiertegen worden ingebracht.

Deze kritiek is te vinden in de »Archives Neerlandaises" van 1866, »un recueil composé de trés bons Mémoires" zooals Deville zegt, ofschoon deze lofspraak het stuk van van der Kolk niet schijnt te gelden. Tevens komt ze voor in Poggendorff's Annalen van 1866.

Tegen deze kritiek komt Deville, vol verontwaardiging op in de »Compte Rendu" van 1867. Zie hier wat hij er van zegt:

»La critique de M. Schroeder van der Kolk est un véritable réquisitoire ou l'auteur se servant des idées que j'ai introduites dans la science sans en indiquer toujours l'origine, jetant du doute sur le résultat de mes expériences sans les avoir répétées,

---

[1]) Overleden 15 Julij 1867.

conclut à la condemnation absolue de mes traveaux [1]. Il faudrait un mémoire étendu pour répondre à ces critiques, car elles se produisent et se réproduisent à chaque ligne. Je veux cependant étre court, mais en dire assez pour faire comprendre que je n'en accepte aucune."

Voor zoover dit laatste slechts het doel is der antikritiek wordt het volkomen bereikt; doch wanneer zij tevens moet dienen om de opmerkingen van van der Kolk te niet te doen is zij niet geheel bevredigend. Ook van der Kolk werd hierdoor niet overtuigd, zooals blijkt uit een stuk, dat hij kort voor zijn dood schreef, naar aanleiding van genoemde anti-kritiek en dat te vinden is in »Poggendorff's Annalen" van 1867. Niettegenstaande de heftigheid van Deville, steekt de toon, die ook in dit stuk van van der Kolk heerscht, op een waardige wijze af bij dien van den kitteloorigen franschen geleerde.

Ik had nu het plan opgevat om eene uitvoerige beschouwing te leveren over de dissociatie, zoowel wat de theorie aanbelangt, als de proeven waarop deze berust. Daarbij echter kwam ik al schrijvende meer en meer tot de overtuiging dat ik gevaar liep van hoofdzakelijk slechts eene reproductie te leveren van de bezwaren van van der Kolk, en dat ik alzoo een vrij

---

[1]) Dit laatste kan Deville slechts toepassen op zijn theorie en geenszins op zijn werken in 't algemeen. Van der Kolk doet alle eer aan de vernuftige proeven van Deville en Debray.

nutteloos werk zou hebben verricht. Tevens bestond er voor mij een bijna onoverkomelijk bezwaar om in eigen woorden terug te geven wat Deville zegt en bedoelt, daar dit niet op alle plaatsen even duidelijk is, noch steeds hetzelfde schijnt te zijn. Het kwam mij meer en meer voor, dat van der Kolk recht had om te zeggen: »Aus allen diesen Betrachtungen glaube ich also folgendes ableiten zu können: es giebt keine Analogie [1]) zwischen Verdampfung und chemischer Zerlegung; es lässt sich demzufolge das Wort Dissociation oder *décomposition partielle* als parallel mit Evaporation nicht beibehalten, und gleiches gilt vom Ausdruck *tension de dissociation*, welcher sich ganz auf dieser vermeintlichen Analogie stützt" [2]).

Hierop heb ik mijn eerste werk ter zijde gelegd, en het plan opgevat, om nauwkeurig na te gaan hoe Deville bij zijne redeneering tot die analogie besluit. Die analogie toch is hoofdzakelijk de grondslag waarop de dissociatietheorie steunt. De door van der Kolk genoemde zwakke punten van deze zullen zich van zelf ter bespreking voordoen. Eén hoofdstuk uit Deville's verhandeling zal ik stuk voor stuk moeten nagaan. Het minder aangename van steeds aanhalin-

---

[1]) Wel te verstaan een analogie in den uitgebreiden zin, zooals ze door Deville wordt aangenomen.

[2]) Ik heb slechts de Duitsche text van het stuk van van der Kolk ter mijner beschikking, doch wijl dit door den schrijver zelf schijnt ingezonden in »Poggendorffs Annalen" zal de text wel geheel overeenkomen met de Fransche.

gen te moeten doen kan hierbij niet worden vermeden. Hiertegenover staat echter het groote voordeel van den waarborg tegen onjuiste overbrenging. Bij mijne indeeling ben ik wel genoodzaakt die van Deville te volgen.

HOOFDSTUK I.

In het eerste hoofdstuk der »Leçons sur la Dissociation," dat ten titel voert: *Affinité et Chaleur*, komt Deville op tegen uitdrukkingen als affiniteit katalytische kracht en dergelijken. Van deze sprekende zegt hij:

»L'affinité principalement, définie comme la *force* qui préside aux combinaisons chimiques, a été pendant longtemps et est encore une cause occulte, une sorte d'Archée à laquelle on rapporte tous les faits incompris, que l'on considère dès lors comme expliqués, tandis qu'ils ne sont que classés et souvent mal classés. De même on attribue à la force catalytique une multitude de phénomènes fort obscurs, et qui selon moi le deviennent davantage, si on les rapporte en bloc à une cause entièrement inconnue. Certainement on a cru les ranger dans une même catégorie quand on leur a donné le même nom."

Om de uitdrukkingen affiniteit en katalytische

kracht als verklaringen [1]) te willen behouden en in bescherming te nemen, zou bij den tegenwoordigen stand der wetenschap niet meer geoorloofd zijn. Het is echter een andere vraag of het wenschelijk is om nu reeds deze woorden geheel uit de wetenschap te verbannen, en of haar gebruik in sommige gevallen zoo gevaarlijk is, als men zich voorstelt. Hierop meen ik ontkennend te moeten antwoorden.

Wij hebben noodig om de verschijnsels, die door de wetenschap moeten worden verklaard te groepeeren en deze groepen met verschillende namen te bestempelen, dewijl men anders onmogelijk een overzicht kan verkrijgen van de tallooze verschijnsels die zich aan onze zintuigen voordoen. De zuiverste grondslag voor een dergelijke groepeering is de wijze waarop de verschijnsels kunnen worden verklaard. Waar deze een kenmerkende term gemeen hebben zal de groep van zelve zijn aangewezen. Het getal

---

[1]) Dat Berzelius aan den naam katalytische kracht als verklaring geen groote waarde hechtte, en ze onder reserve in de wetenschap invoerde, kan uit het volgende blijken. »Wanneer ik haar eene nieuwe kracht noem, is het daarbij geenzins mijne meening, om ze voor een van de electrochemische betrekkingen der stoffe onafhankelijk vermogen te verklaren; integendeel ik kan slechts vermoeden, dat zij eene eigenaardige wijze is, waarop zij die aan den dag legt. Zoo lang echter haar wederzijdsche samenhang voor ons verborgen blijft, maakt het onze nasporingen gemakkelijk, om ze voorloopig nog als eene kracht op zich zelve te beschouwen, gelijk het ook onze verhandelingen daarover gemakkelijk maakt, wanneer wij eenen bijzonderen naam daarvoor hebben.'' (Leerboek der Scheikunde).

verschijnsels echter dat tot nog toe geen verklaring toelaat is te groot om onder een rubriek te worden saamgevat. Hiervoor moet dan een ander kenmerk voor de verdeeling worden gebezigd, en wel de wijze waarop het verschijnsel zich aan ons waarnemingsvermogen vertoont. Ofschoon nu vroeger ten onrechte aangenomen werd, dat bij elk der aldus gevormde groepen een bijzondere kracht werkzaam was, zoo heeft men toch eene groepeering verkregen, die zal kunnen worden behouden, totdat ze door eene meer rationeele kan worden vervangen.

In dien zin kan men een groep van verschijnsels met den naam van *katalytische* blijven bestempelen, die tot kenmerk hebben het tot stand komen eener verbinding door middel van een lichaam dat schijnbaar geen deel neemt aan de plaats hebbende werking. Zoodra de verklaring van een verschijnsel dezer groep gevonden wordt, is het natuurlijk dat ze in eene andere wordt overgebracht, en zoo zal dan de onverklaarde groep mettertijd van zelve verdwijnen.

Vroeger werd de vorming van aether door inwerking van zwavelzuur op alkohol tot deze gebracht, totdat Williamson op eene volkomen bevredigende wijze de werking van het zwavelzuur uiteenzette.

Ik geloof niet dat men bij het gebruik van het woord katalytisch bevreesd behoeft te zijn, dat iemand daarbij nu nog aan een bijzondere kracht denken

zal. »Zoover is men ten minste thans in de scheikunde gevorderd, dat men zich niet inbeeldt door een naam eene verklaring te geven" (v. Kerckhoff).

Wat hier geldt voor het woord *katalytisch* geldt niet in allen deele voor het woord *affiniteit*. De groep der katalytische verschijnsels ontleent haren naam aan dien der kracht, die vroeger daarbij als oorzaak werd aangenomen.

De verschijnsels der groep, die aan de affiniteit als kracht werden toegeschreven, hebben echter reeds een naam, n.l. die van chemische verschijnsels, zoodat daarvoor die van affiniteits-verschijnsels niet in de plaats behoeft te treden.

In een enkel geval echter zal men deze benaming ter voorkoming van misverstand kunnen gebruiken. De mechanische warmte-theorie, die met meer recht den naam van »mechanische theorie der kracht" had kunnen dragen, heeft ons het innig verband [1]) tusschen de verschillende krachten (vormen der kracht) doen kennen. Zij heeft ons geleerd, dat de eene kracht niets anders is dan eene modificatie, eene metamorphose, zoo ik het zoo noemen mag, eener andere. Deze verschillende vormen der kracht blij-

---

[1]) Berzelius zeide hierover reeds het volgende:

»Zij (de verschillende krachten) hebben zoovele overeenkomst met elkander, dat men wel zou vermoeden, dat de een of de ander uit de overigen zamengesteld waren, of dat zij gezamenlijk uit gemeenschappelijke, enkelvoudige, ons geheel en al onbekende grondstoffen bestaan." (Leerboek der Scheikunde dl. I. pag. 5).

ven echter door verschillende namen aangeduid, zoodat wij onderscheid blijven maken tusschen warmte, electriciteit, licht, enz., niettegenstaande men in staat is om ze in elkander te doen overgaan. Eveneens blijft men spreken van warmte-, electriciteits-, lichtverschijnsels, enz.

Kunnen nu de chemische verschijnsels tot een dier rubrieken worden gebracht? En mogen ze worden gebracht onder die der warmte? Ik geloof het niet. En het is juist in dit geval, dat men in tegenstelling van warmte-, licht-, electriciteitverschijnsels enz. kan blijven spreken van affiniteitsverschijnsels, totdat deze laatsten zich misschien in de hier genoemden, of nog anderen hebben opgelost.

Wanneer men echter het woord affiniteit in geen geval meer in de scheikunde dulden wil, is men nog geenszins gerechtigd om waar van chemische verschijnsels sprake is, deze eenvoudig als warmtewerkingen te beschouwen, zooals Deville doet; omdat het niet bewezen is dat men deze uit de warmteleer alleen zal kunnen verklaren. Om deze reden meen ik dat Deville in het volgende te hoog opgeeft van de »rapprochements curieux" tusschen de chemische verschijnsels en die der warmte, die reeds onmiddellijk zouden volgen uit de beschouwing der verbinding uitsluitend als warmtewerking en die in het volgende hoofdstuk nader uiteengezet worden, zoodat daaruit verder de dissociatie-theorie op de eenvoudigste wijze zou volgen.

»Ainsi la chaleur et l'affinité sont constamment

en présence dans nos théories chimiques. L'affinité nous échappe entièrement: nous lui attribuons cependant la combinaison qui serait l'effet de cette cause inconnue. Étudions donc simplement les circonstances physiques qui accompagnent la combinaison, et nous verrons *combien de rapprochements curieux, combien de phénomènes mésurables s'offrent à nous à chaque instant!* La chaleur détruit, dit-on, l'affinité: étudions avec persistance la décomposition des corps sous l'influence de la chaleur estimée en quantité ou travail, en température ou force vive; nous verrons tout de suite combien cette étude est fructueuse et indépendante de toute hypothèse, de toute force inconnue, inconnue même au point de vue de l'espèce d'unité à laquelle il faut rapporter sa mesure exacte ou approchée. C'est en ce sens surtout que l'affinité, considérée comme force est une cause occulte, à moins qu'elle ne soit simplement l'expression d'une qualité de la matière: dans ce cas elle doit servir uniquement à designer le fait que telles ou telles substances peuvent ou ne peuvent pas se combiner dans telles ou telles circonstances bien définies."

Uit deze aanhaling blijkt met een welke groote waarde Deville aan zijne beschouwingen, die nog volgen, hecht. Hieruit mag wel zijne verstoordheid te verklaren zijn tegen van der Kolk, die veel had af te dingen op de »rapprochements curieux."

De verbinding verder eenvoudig als warmtewerking

beschouwende, tracht Deville daarvan eene définitie te geven ontleend aan de warmteleer.

»Il n'y a donc qu'une chose bien urgente: c'est de définir la combinaison elle-même. Si je cherche avec attention l'état de nos connaissances à cet égard, je trouve d'abord que la combinaison doit comprendre la dissolution, et ne doit exclure que le mélange." Omdat het in vele gevallen moeielijk is een karakteristiek onderscheid op te geven tusschen verbinding en oplossing. »En essayant de formuler *le plus nettement possible* les idées aujourdhui en cours sur la combinaison, je trouve qu'on ne peut mieux la *définir* que par le fait du changement d'état" (verandering van aggregatie-toestand). »Quand deux corps mis en présence changent d'état, c'est qu'il se combinent."

Wanneer er sprake is van verbinding, en te meer, zoo het eene definitie hiervan geldt, dient men er op te letten in welke beteekenis het woord genomen wordt, n. l. ter aanduiding eener werking of van het product dier werking; omdat het zoowel voor het een als voor het ander wordt gebruikt. Hier is sprake van »combinaison" in den zin van eene werking. Alhoewel eene juiste définitie dezer werking eene groote aanwinst voor de wetenschap zoude zijn, zoo meen ik, dat men op dit oogenblik daartoe nog geenszins in staat is. Tot het geven eener juiste définitie van »*de verbinding*" (het verbinden) ontbreekt ons de kennis van het wezen der werking, die wij verbinding

noemen. Wij kunnen alleen constateeren dat die werking plaats gehad heeft uit het verschil in eigenschappen, die de stoffen bezitten *vóór* dat die werking is begonnen en *ná* dat ze is geeindigd. De werking zelve ligt ten eenenmale in het duister. Men kan zelfs geen enkel verschijnsel opnoemen dat hiervoor kenmerkend is, een verschijnsel waardoor men deze steeds zou kunnen constateeren. Evenmin bestaat er eene karakteristieke verandering van eene bepaalde eigenschap der stoffen, die hierdoor wordt veroorzaakt, zoodat men steeds op de verandering van verschillende eigenschappen de aandacht vestigt om tot het plaats gehad hebben der werking te kunnen besluiten.

De poging van Deville om de verbinding als werking te willen définieeren is mijns inziens in strijd met hetgeen hij zegt aangaande de classificatie der verschijnsels, die eertijds aan de affiniteit werden toegeschreven. »L'affinité . . . . est encore une cause occulte, une sorte d'Archée à laquelle on rapporte tous les faits incompris, que l'on considère dès lors comme expliqués, tandis qu'ils ne sont que classés, et *souvent mal classés*.'' Zoo men de classificatie der verschijsels, die wij beschouwen als de uiting eener affiniteitswerking (een naam voor iets onbekends), voor onjuist houdt, aangezien men hier met een geheel onbekende en misschien zelfs niet altijd met dezelfde werking te doen heeft, zoo kan men moeielijk eene définitie van *de verbinding* als

werking geven. Daardoor toch veronderstelt men stilzwijgend als een en dezelfde werking bij die verschijnsels, die men zoo even beweert niet samen te behooren en komt bijgevolg tot dezelfde classificatie terug, die men zoo even verworpen heeft.

Het is dan ook niet zoo zeer eene nieuwe definitie als wel eene nieuwe *benaming*, die Deville geeft aan de werking, die men tot nog toe verbinding noemde, zooals uit het volgende blijken kan, dat tot toelichting op de zoogenaamde definitie volgt. »Ce changement d'état (de verbinding) défini à la manière ordinaire se manifeste par une propriété nouvelle quelconque, soit physique, soit chimique, qui décèle des qualités nouvelles de la matiére combinée, qualités soit physiques soit chimiques distinguant la combinaison du simple mélange. Je vais en donner un exemple." *Ce changement d'état*, n.l. de verbinding, *défini à la manière ordinaire se manifeste* etc. Hier komt men geheel terug tot de gewone beteekenis van verbinding en blijft de definitie er van achterwege als bekend verondersteld, *définie à la manière ordinaire.* Het woord verbinding kan men zeggen, dat de werking aanduidt waarbij de stoffen uit den onverbonden in den verbonden toestand overgaan, en welke werking nog niet verklaard en dus evenmin gedéfinieerd kan worden. Alleen kan worden opgegeven waaruit blijkt (se manifeste) dat deze plaats heeft of gehad heeft. Ook Deville doet niets meer. Als zijn zooeven toegezegd voorbeeld laat

hij volgen. »On s'est demandé si l'air est un mélange ou une combinaison." Strikt genomen is het antwoord op deze vraag geen antwoord op de vraag wat men te verstaan heeft onder verbinding in den straks genomen zin, en is dit geen voorbeeld van verbinding in den zin van »changement d'état", dewijl hier gevraagd wordt naar een bepaalden toestand en het dáár een werking, toestands-verandering, gold. Wel echter komen bij de oplossing van dit vraagstuk de eigenschappen der lichamen ter sprake door wier verandering het plaats hebben eener verbinding geconstateerd wordt, benevens de overige kenmerken die hiervoor kunnen gelden.

De oplossing wordt door Deville van de verbinding in engeren zin, zooals deze algemeen wordt opgevat, onderscheiden, door te zeggen dat bij de eerste alleen de physische eigenschappen veranderen en bij de laatste tevens de chemische, zonder dat hij echter dit onderscheid in alle gevallen als wezenlijk beschouwt.

Wij zien alzoo dat de nieuwe benaming geen juister inzicht geeft in hetgeen algemeen verstaan wordt onder verbinding en oplossing, omdat de kenmerken hiervoor op de algemeene terug komen. We kunnen echter vragen of deze nieuwe benaming noodig en gelukkig gekozen is. Daar het woord verbinding in twee verschillende beteekenissen voorkomt was het wenschelijk om het in een hiervan door een ander te kunnen vervangen. Doch in dit opzicht wordt

door de benaming van Deville niets gewonnen, omdat dit bezwaar in plaats van te worden opgeheven in meerdere mate ontstaat.

De lichamen komen hoofdzakelijk voor in drie aggregatie-toestanden, (états): vast, vloeibaar, gasvormig. De overgang nu van eene stof uit den eenen aggregatie-toestand in den anderen noemt men de verandering van aggregatie-toestand (changement d'état). In dezen zin is de »changement d'état" een generike naam die geldt voor smelten en vastworden, verdampen en condenseeren. Zoo men nu tevens de verbinding een »changement d'état" noemt wordt deze niet nader toegelicht, doch de beteekenis van »changement d'état" slechts uitgebreid. Er is echter een ander bezwaar tegen deze benaming. »Changement d'état" in de algemeen aangenomen beteekenis van smelten en vastworden, verdampen en condenseeren duidt een groep van verschijnsels aan, die allen als warmtewerkingen worden beschouwd, en daarom ook steeds onder het hoofdstuk warmte in de leerboeken worden behandeld. Door opname van warmte wordt een vast lichaam tot vloeistof en vloeistof tot damp, door uitgifte van warmte gaat damp over tot vloeistof, vloeistof tot een vast lichaam. Deze veranderingen van aggregatie-toestand hebben niet plaats door andere krachten. Electriciteit doet geen vast lichaam smelten, doet geen vloeistof verdampen — tenzij de electriciteit, een galvanische stroom b. v., eerst in warmte is overgegaan — licht even-

min. De verschijnsels aangeduid als »changements d'état" behooren dus in zekeren zin werkelijk bij elkander als bepaalde physische toestandsveranderingen door warmte teweeg gebracht. Indien men nu hierbij tevens de verbinding (en ook de scheikundige ontleding) voegt, zoo loopt men groot gevaar om een *»petitio principii"* te begaan, om n.l. de verbinding en ontleding uitsluitend als warmtewerking te doen beschouwen, waartoe het recht nog geenszins is aangetoond.

Wanneer eenmaal het onderscheid tusschen zuiver physische en zuiver chemische werkingen mocht wegvallen, of beter gezegd, zoo eenmaal de chemische verschijnsels langs zuiver physischen weg zullen kunnen worden verklaard, dan zullen deze verklaringen wellicht niet alleen aan de leer der warmte, maar tevens aan de leer van het licht en misschien het meest aan de leer der electriciteit worden ontleend.

Men zou kunnen meenen, dat door Deville de oude beteekenis voor »changement d'état" geheel gewijzigd was, zoodat daaronder het smelten, vastworden, verdampen en condenseeren niet meer wierd verstaan, daar hij de verbinding in engeren zin van de oplossing onderscheidt, door te zeggen, dat bij de eerste ook verandering van chemische eigenschappen plaats zou hebben, en niet aanwijst, hoe de oplossing dan weer te onderscheiden is van de oude »changements d'état", die zich eveneens door de verandering van

physische [1]) eigenschappen doen kennen. Zoo hij de oude beteekenis liet gelden, zou men tot een vreemde voorstelling van verbinding komen, waar hij zegt:

»Quand deux corps mis en présence changent d'état c'est qu'ils se combinent". Men zou meenen met eene verbinding te doen te hebben, zoo men b. v. vast koolzuur met water overgoot, waarbij het eerste uit den vasten in den gasvormigen, het laatste uit den vloeibaren in den vasten toestand zou overgaan, en dus bij beiden »changement d'état" zou plaats hebben.

Nogtans laat hij de »changement d'état" in zijn oude beteekenis niet varen, zooals in het volgende hoofdstuk zal blijken.

Deville heeft hier dus de verbinding met inbegrip der oplossing een »changement d'état" genoemd, zonder zich te bekommeren om hetgeen reeds vroeger door dezen naam werd aangeduid, en zonder te bewijzen, dat er eenige overeenkomst bestaat tusschen »changement d'état" in zijne oude en nieuwe beteekenis. Wij zullen nagaan hoe dit in het volgende hoofdstuk geschiedt.

---

1) Strikt genomen, zou men kunnen zeggen, dat bij deze tevens de chemische eigenschappen kunnen veranderen; men denke slechts aan het »corpora non agunt nisi fluida", doch wordt dit nooit als herkenningsmiddel voor de oude »changement d'état" gebruikt.

HOOFDSTUK II.

In de verhandeling draagt dit hoofdstuk den titel: »*Combinaison et décomposition des matières gazeuses.*" Het heeft ten doel om de analogie uiteen te zetten tusschen verbinding en ontleding aan de eene zijde en de condensatie en verdamping aan de andere zijde, die de schrijver meent te hebben gevonden door de verbinding en ontleding te beschouwen als warmte-werkingen. In het vorige hoofdstuk hebben wij gezien, dat over de verschijnsels, die algemeen bekend zijn onder den naam van »changements d'état", geen enkel woord is gesproken, maar dat Deville aan deze benaming een nieuwe beteekenis heeft gehecht. Hier echter treedt op eens de »changement d'état" in zijn oude beteekenis op den voorgrond. »Lorsque les molécules de la vapeur d'eau ou en général d'un gaz condensable se réduisent à l'état liquide, on admet qu'elles se précipitent les unes sur les autres, et que la perte de mouvement qu'elles

éprouvent subitement est la cause du dégagement de chaleur qui accompagne la condensation et le changement d'etat." (oude beteekenis).

»Ce qui caractérise d'une manière précise le changement d'état, c'est qu'il s'effectue sans que le thermomètre puisse accuser le développement de chaleur qui l'accompagne."

Aldus uitgedrukt zal deze karakteristiek slechts van toepassing kunnen zijn op het verdampen en smelten, daar er alleen sprake is van *ontwikkeling* van warmte, en kan dus niet gelden voor een juiste bepaling van datgeen waaraan de »changement d'état" in zijn oude beteekenis herkend wordt. Men zou hier algemeener kunnen zeggen: eene karakteristieke omstandigheid, die bij de verandering van aggregatie-toestand steeds plaats heeft, is, dat daarbij de temperatuur van het veranderend lichaam niet verandert.

Tot nadere opheldering van de uitdrukking, die eigenlijk zich zelve weerspreekt, dat er n.l. zich warmte *ontwikkelt*, die door de thermometer niet kan worden aangetoond, laat de schrijver volgen: »C'est pour cela qu'on a inventé le nom de chaleur latente qui se rapporte seulement à l'indifférence du thermomètre plongé dans la vapeur dont une partie se condense sans que la pression varie. En effet si l'on met un morceau de glace dans un espace indéfini et constamment plein de vapeur d'eau, il se condensera de la vapeur tant que la glace ne sera pas

fondue et que l'eau en provenant n'aura pas été portée à 100° (la pression restant constante à 760 mm), mais le thermomètre placé dans cette enceinte restera invariablement à 100°. Ce sera le point fixe de condensation de la vapeur pour cette pression; il sera fixe parce que pour une diminution infiniment petite de la température accusée par un thermomètre supposé froid, il y aura condensation immédiate et réchauffement de la matière thermométrique, au moyen de la chaleur latente de la vapeur devenue sensible."

Deze opgave van den oorsprong van de uitdrukking latente warmte is niet juist, dewijl deze benaming niet ontstaan is uit het vrijworden van warmte bij het condensatie-proces, maar bij het verdwijnen, latent worden, van warmte bij het smelten en verdampen. In het eerste geval zou de naam patente warmte zijn aangenomen [1]).

---

[1]) Een enkel woord ter rechtvaardiging van de wijze waarop ik kritiek uitoefen vinde hier zijne plaats, omdat men zou kunnen meenen, dat ik daarbij meer op de wijze van uitdrukking dan op de bedoeling des schrijvers zou letten.

1°. In het begin van hoofdstuk I. wijst Deville op de noodzakelijkheid van juiste définities als een waarborg tegen het begaan van »*pétitions de principe*"; waardoor men allicht in den waan zou kunnen geraken, dat de schrijver zelf aan dien eisch voldeed; hetgeen echter niet het geval is.

2°. Waar van der Kolk zegt, over de dissociatietheorie sprekende: »Im Allgemeinen vermisst man bei dieser Theorie öfters die mathematische Strenge, und daraus lässt sich die schwankende Terminologie erklären", wordt door Deville geantwoord: »Le troisième alinéa (het hier aangehaalde) est tellement absolu qu'un

Hierop tot de verbinding terugkeerende, volgt:

»Lorsque deux molécules gazeuses, de nature différente, sont susceptibles de se combiner, elles se précipitent l'une sur l'autre et l'anéantissement de leur mouvement, engendre de la chaleur dont l'intensité est égale à la force vive qui correspond au travail détruit. En même temps, il y a *changement d'état caractérisé* par des propriétés chimiques et physiques entièrement distinctes. *Toutes les circonstances qui accompagnent la condensation des vapeurs doivent donc se présenter au moment de la combinaison et en particulier la fixité de la température et le dégagement de la chaleur latente.*"

»*Toutes les circonstances*", al de omstandigheden, die de condensatie van dampen vergezellen, zullen tevens bij de verbinding plaats hebben. Waarom? Omdat er »changement d'état" plaats heeft?

Maar deze wordt door Deville in beide gevallen

---

auteur à jamais préservé de l'erreur devrait seul s'exprimer en termes si dédaigneux". Zoo men nu van meening is, dat de opmerking door van der Kolk terecht gemaakt werd, en geenszins verdiende om op zoo dédaigneuse wijze te worden teruggewezen, dient er aangetoond te worden, waar de mathematische juistheid uit het oog verloren is, waartoe wij nog meermalen de gelegenheid zullen vinden.

3°. En wel de voornaamste reden voor de wijze mijner kritiek: het zijn bij Deville juist de définitie's of hetgeen hij daarvoor in de plaats stelt, waaruit hij bij zijne redeneering besluit tot de analogie der verschijnsels, en men heeft dus recht om hierbij mathematische juistheid voor zoover mogelijk te vorderen.

op geheel andere wijze gekarakteriseerd. In de beteekenis van verbinding door de verandering van chemische en physische eigenschappen van het veranderend ligchaam, in die van condenseeren door de standvastigheid der temperatuur bij de werking. Beging Deville niet werkelijk een »*petitio principii*" door de verbinding als »changement d'état" te karakteriseeren? In 't vorig hoofdstuk noemt hij de verbinding in 't algemeen een »changement d'état", zonder aan te toonen, dat deze benaming door de analogie tusschen verbinding en hetgeen algemeen onder »changement d'état" verstaan wordt, gerechtvaardigd is, en nu gaat hij uit de gelijkheid der benaming besluiten tot de analogie dezer verschijnsels, en nog wel tot eene analogie, als men zelfs niet kan aannemen tusschen de verschijnsels die vroeger reeds als »changements d'état" bekend stonden. Niemand zal beweeren, dat *alle* omstandigheden, die bij smelting plaats hebben, tevens bij verdamping zich vertoonen.

Begaat Deville hier niet de fout, waartegen hij bij de groepeering der katalytische verschijnsels waarschuwt, als hij zegt: »*Certainement on a cru les ranger dans une même catégorie* [1]), *quand on leur a donné le même nom*"?

---

1) Door de katalytische verschijnsels tot éene en dezelfde groep te brengen, besluit men echter geenszins tot een volkomen analogie tusschen deze verschijnsels, zoo als hier geschiedt met de verschillende »changements d'état."

In het bijzonder wordt nog de aandacht gevestigd op de omstandigheden, dat er bij de »changement d'état", in de beteekenis van verbinding, een standvastige temperatuur zou heerschen en latente warmte in 't spel zou komen. Wij hebben hier echter te vragen, hoe wij die standvastigheid der temperatuur hebben op te vatten, en wat wij onder de latente warmte bij de verbinding te verstaan hebben, daar dit geen algemeen gebruikelijke uitdrukkingen zijn.

Wij hebben straks gezegd bij de verandering van aggregatie-toestand van een lichaam verandert de temperatuur van dat lichaam niet. Dit nu geschiedt bij de verbinding in den uitgebreiden zin, als hieraan in het vorig hoofdstuk is toegekend, bijna altijd; en ook wanneer men slechts het oog heeft op de verbinding van gasvormige lichamen. Slechts dan zal geen temperatuurs-verandering plaats hebben, wanneer de verbinding geschiedt bij een temperatuur, door wier verhooging weer ontleding zou worden veroorzaakt. Men neemt aan dat alle verbindingen door verhooging van temperatuur ontleed worden, en dat deze ontledingstemperatuur voor iedere verbinding onder bepaalde omstandigheden een onveranderlijke is. Zoo nu bij deze temperatuur de verbinding plaats heeft onder afvoer der zich ontwikkelende warmte, zal hierdoor de temperatuur klaarblijkelijk niet boven de ontledingstemperatuur kunnen stijgen, wijl dan weer een omgekeerd proces zou optreden. De temperatuur van de zich verbindende lichamen zal dus in dit geval standvastig

blijven. De verbinding heeft echter slechts bij uitzondering onder deze omstandigheden plaats, en, zooals uit het vorig hoofdstuk blijkt, is het niet alleen in dit geval, dat zij een »changement d'état" wordt genoemd. Straks komen we hierop terug.

Wat men onder de latente warmte bij de verbinding te verstaan heeft, volgt niet uit de straks aangehaalde verklaring van Deville, voor de latente warmte bij condensatie. Deville tracht in het volgende hiervan een begrip te geven:

»Le dégagement de chaleur latente est le résultat de l'observation des phénomènes. Si un mélange d'hydrogène et d'oxygène se combine, il se dégage une chaleur telle que la température s'élève à 2500°. La cause de cette chaleur qui ne peut être créée, existe quelque part et par conséquent dans les molécules des deux gaz avant leur combinaison, puisque la contraction ne donne qu'une fraction très petite de la chaleur observée. Donc la chaleur était latente dans les deux corps simples et elle devient sensible au moment de leur combinaison."

In deze beteekenis wordt de uitdrukking latente warmte klaarblijkelijk in uitgebreider zin genomen, dan plaats heeft bij de benamingen latente smeltings- en verdampings-warmte, waar ze gebezigd wordt ter aanduiding van eene bepaalde hoeveelheid warmte-eenheden, die door de gewichtseenheid van een lichaam worden opgenomen of afgegeven, zonder zelf van temperatuur te veranderen, en ook een derge-

lijke beteekenis schijnt in de voorlaatste aanhaling bedoeld te zijn, waar tegelijk met de latente warmte van de standvastigheid der temperatuur wordt gesproken. Hier echter wordt onder latente warmte »*energie*" in 't algemeen verstaan, omdat het juist de *verhooging* van temperatuur is, die het vrij worden dier energie moet aantoonen. De laatste beteekenis is dus meer omvattend dan de eerste, die alleen recht van bestaan heeft. Het gemis aan een juiste en steeds geldende definitie voor latente warmte zal zich straks doen gevoelen. Na op deze energie in het explodeerbaar mengsel gewezen te hebben volgt: »On peut même dire qu'elle seule fait la différence entre l'eau produite et ses éléments; car elle est le seul (?) phénomène observable." N.l. het vrij worden van energie als warmte.

»Ce dégagement de chaleur latente se produisant à une pression supposée invariable, amène comme conséquence la fixité de la température dans l'acte de la combinaison." Zoo wij hier de zooeven gemelde beteekenis aan de latente warmte toekennen, wordt deze zinsnede vrij duister. De ontwikkeling van latente warmte (in den zin van het vrij worden van energie als warmte) wordt zooeven *bewezen* door de *verhooging* van temperatuur bij de verbinding en nu wordt deze zelfde ontwikkeling (ce dégagement) als argument aangehaald voor de *standvastigheid* der temperatuur. Wil men deze zoo

opvatten, dat er door de ontwikkeling van een bepaalde hoeveelheid energie slechts een bepaalde temperatuur *kan* worden bereikt, zoo is de bewering juist, ofschoon uit die ontwikkeling niet mag besloten worden, dat die temperatuur werkelijk zal worden verkregen.

»Par suite la condensation des vapeurs et la combinaison sont des phénomènes en tout semblables, quant à leurs effets calorifiques: ce sont des changements d'état *caractérisés de la même manière.*" Wanneer de ontwikkeling van energie als warmte als karakteristiek voor »changement d'état" genomen mocht worden kon dit juist zijn. Deze ontwikkeling echter wordt in het eene geval *bewezen* door de *verhooging* van temperatuur, hetgeen onvereenigbaar is met de karakteristiek van »changementd'état" hierboven, waar de *standvastigheid* der temperatuur als zoodanig wordt opgegeven. Nu eens is bij Deville de karakteristiek voor »changement d'état" de verandering van physische en chemische eigenschappen, dan eens de standvastigheid der temperatuur hierbij, en dan weer de ontwikkeling van energie als warmte.

»En réalité on peut dire que la cause première de pareils effets est la même: elle n'a besoin de recevoir aucun nom, car elle nous échappe entièrement et ce que nous désignons par affinité et cohésion ne représente rien de réel à l'esprit, en tant que force ou cause première."

Ik stem toe, dat door affiniteit en cohesie, als benamingen voor de oorzaken der hier besproken processen niets verklaard wordt, doch moet doen opmerken, dat men door de benamingen te verwerpen nog geenszins tot de identiteit der oorzaken mag besluiten.

Wanneer de grondstelling »*gelijke oorzaken hebben gelijke gevolgen*" gebezigd wordt, waarvan hier het omgekeerde eenigzins gewijzigd" *la cause première de pareils effets est la même*" voorkomt, dient men niet uit het oog te verliezen, dat daarbij het »*caeteris paribus*" als *bewezen* verondersteld wordt.

Hier geldt het de vraag naar de oorzaak van het optreden van energie als warmte bij twee tot nog toe als verschillend beschouwde processen.

Wanneer men de krachten (energie) beschouwt als beweging, zooals meer en meer algemeen wordt aangenomen, dan beschouwt men de verschilllende krachten als verschillende vormen van beweging, zonder dat echter die vormen reeds in ieder geval bekend zijn. Waar wij nu energie zien optreden als warmte, of in een anderen vorm van beweging, besluiten wij, volgens de theorie van het behoud van arbeidsvermogen, dat er reeds beweging, energie, bestond vóór dat deze als warmte optrad. Uit het optreden als warmte in beide gevallen mag men echter niet aannemen, dat reeds de vorm der beweging, de vorm der energie, dezelfde was vóór het optreden in dezen vorm. Onder verschillende voor-

waardelijke omstandigheden kunnen verschillende bewegingsvormen (krachten) tot dezelfde worden gebracht, evenals een bepaalde kracht onder verschillende voorwaardelijke omstandigheden in verschillende krachten kan worden overgevoerd.

Een voorbeeld zal dit duidelijk maken. Het laatste deel dezer stelling wordt bewezen door het volgende:

Wanneer zink wordt opgelost in verdund zwavelzuur wordt er eene zekere hoeveelheid energie vrij, die dus reeds in het zwavelzuur en zink aanwezig was vóór de verbinding. Laten wij deze energie noemen het scheikundig arbeidsvermogen tusschen zink en zwavelzuur. Wanneer nu de verbinding onder bepaalde omstandigheden plaats heeft, zoo zal de energie optreden als warmte, heeft de verbinding plaats onder andere bepaalde omstandigheden, zoo treedt de energie op als electriciteit. Dezelfde vorm (of vormen) van beweging wordt dus hier door verschillende omstandigheden tot verschillende vormen gebracht; het omgekeerde geschiedt eveneens. Het scheikundig arbeidsvermogen gaat onder bepaalde omstandigheden over in warmte. Een hieraan equivalente hoeveelheid electriciteit gaat onder andere bepaalde omstandigheden eveneens over in warmte. Het schijnt dus dat wij hier met verschillende oorzaken toch gelijke gevolgen krijgen, hetgeen in strijd is met de algemeene grondstelling, dat gelijke gevolgen aan gelijke oorzaken zijn toe te schrijven, waarop de straks aangehaalde bewering van Deville

berust voor de gelijkheid der oorzaken bij verbinding en condenseeren. Inderdaad is onze beschouwing geenszins in strijd met gemelde grondstelling.

Onze opvatting van oorzaak en gevolg echter is hier niet juist. Het optreden van warmte bij de verbinding, het overgaan van scheikundig arbeidsvermogen tot warmte, is niet het *eenige* gevolg van de verbinding, evenmin als de ontwikkeling van warmte het *eenige* gevolg is van de condensatie van dampen, zooals Deville op pag. 34 ten onrechte zegt. Daar men nu uit de gelijkheid van een gedeelte der gevolgen van twee processen niet mag besluiten tot de gelijkheid der oorzaken, zoo mag ook Deville uit het optreden van warmte bij verbinding en condensatie niet besluiten tot de gelijkheid der oorzaken hierbij. Deze processen zijn, zegt hij, »en tout semblables, quant à leurs effets calorifiques", en laat verder volgen: »En réalité on peut dire que la cause première de pareils effets est la même: elle n'a besoin de reçevoir aucun nom car elle nous échappe entièrement". Om deze laatste reden van totale onbekendheid der oorzaken zullen wij nog te minder mogen besluiten tot hare gelijkheid.

Na deze algemeene beschouwingen waarbij Deville reeds à priori gekomen is tot een volkomen analogie tusschen verbinding en condensatie gaat hij over tot de bepaling van getallen, die deze analogie nog nader moeten doen zien en als het ware tot bevestiging zijner beschouwingen dienen moeten.

Hij zegt: »Le chiffre qui représente la chaleur latente du mélange d'hydrogène et d'oxygène pris ici pour exemple peut aujourd'hui se calculer, grâce à une expérience encore incomplète, mais que nous perfectionnons en ce moment M. Debray et moi." Straks hebben wij gevraagd wat men onder *de* latente warmte bij de verbinding te verstaan had en hebben daarvoor geene juiste definitie gevonden, zoodat hier die vraag zal moeten worden herhaald. Vóór dat ik echter Deville in het antwoord hierop zal volgen, acht ik het wenschelijk hier eene korte uitweiding te maken en het vraagstuk aan te geven dat door de dissociatietheorie moet worden opgelost.

Wit gloeijend platina ontleedt waterdamp, en in de hydroxygeen-vlam smelt platina. *Hoe kan nu bij eene verbinding een temperatuur ontstaan hooger dan die*[1], *waarbij het verbindingsproduct reeds ontleed wordt?* Tot de beantwoording dezer vraag heeft Deville de temperatuur bepaald waarop reeds ontleding van waterdamp aan te toonen was en daarvoor gevonden ± 1100°. Bij de proef, die in de laatste aanhaling bedoeld wordt, werd voor de hoogste temperatuur die door de verbinding van zuurstof en waterstof onder gewone luchtdrukking ontstaan kan,

[1]) De ontleding van waterdamp wordt hier alleen afhankelijk gesteld van de temperatuur, hetgeen bij alle dissociatieproeven van Deville geschiedt. De onbetwistbaarheid hiervan wordt door mij echter niet beweerd. Zie hierover de kritiek van van der Kolk.

gevonden 2500° [1]). Deze temperatuur komt echter niet overeen met de zoogenaamde *berekende* temperatuur, die wordt afgeleid uit de verbindingswarmte van $H_2 + O$, bepaald door Favre en Silbermann.

Deze beide natuurkundigen hebben gevonden dat bij de vorming van 9 gr. water in een mengsel van $H_2 + O$ van 0°, onder gewone luchtdrukking ontwikkeld worden 34462 w. e.. Wanneer men nu veronderstelt dat alle vrijwordende warmte dient om het verbindingsproduct in temperatuur te doen stijgen, dan zal men de hoogste temperatuur kunnen berekenen die bij deze verbinding ontstaan kan. Bij de vorming van 9 gr. water worden vrij 34462 w. e., dus bij de vorming van 1 gr. water 3829 w. e. Deze zullen dienen om 1 gr. water boven 0° te verhitten.

Om dit te brengen tot waterdamp van 100° heeft men noodig 637 w. e., n.l. 100 w. e. als spec. warmte voor het water en 537 w. e. als latente verdampingswarmte.

Voor de temperatuursverhooging van den waterdamp boven 100° blijven dus nog

$$3829 - 637 = 3192 \text{ w. e.}.$$

Nu is de spec. warmte voor waterdamp 0,475 en die bij hoogere temperaturen constant rekenende, zal men voor de berekende temperatuur van den waterdamp verkrijgen

---

[1]) De juistheid dezer temperatuursbepåling is door Schröder van der Kolk in twijfel getrokken.

$$T = 100 + \frac{3192}{0,475} = 6820^\circ$$

Deze berekende temperatuur ligt dus veel hooger dan de door Deville waargenomene van 2500°, en de vraag naar de reden hiervan voegt zich bij de bovengenoemde. De temperatuur van 2500° wordt door Deville de verbindingstemperatuur van zuurstof en waterstof genoemd, wel te onderscheiden van hetgeen door anderen daaronder wel eens wordt verstaan, n.l. die temperatuur waarbij in een mengsel van $H_2 + O$ door verhitting verbinding optreedt, en die dus veel lager ligt. De eerste is de hoogste temperatuur de tweede de laagste waarbij verbinding ontstaat. Het vraagstuk kan men nu aldus formuleeren: *Hoe komt het dat reeds ontleding door warmte geschiedt beneden de verbindingstemperatuur en waarom ligt deze verbindingstemperatuur beneden de berekende temperatuur, die door de bij de verbinding vrijwordende warmte zou kunnen ontstaan?* Uit de analogie tusschen verbinding en condensatie tracht Deville het vraagstuk op te lossen. Voor welke analogie hij het feit dat de verbindingstemperatuur beneden de berekende ligt als *bewijs* aanvoert, daar hij meent dat bij gelijkheid dezer temperaturen geen analogie zou kunnen bestaan, zooals blijkt ter plaatse waar hij nogmaals het bestaan van latente warmte bij ontleding wil bewijzen.

Alvorens deze redeneering te volgen, waarop de berekening van *de* latente warmte bij de verbinding onmiddelijk volgt, zullen wij het verdampingsproces

van vloeistoffen nader moeten beschouwen, ten einde tot een juist begrip te komen van hetgeen onder latente verdampingswarmte wordt verstaan, en hieruit te kunnen afleiden wat men onder de latente ontledingswarmte te verstaan heeft, zoo men bij ontleding tevens van latente warmte wil spreken. Voor ons doel is het hier voldoende om over de verdamping van water als voorbeeld te spreken.

Wanneer 1 gr. water van t^0 in 1 gr. verzadigden waterdamp van t^0 zal worden overgevoerd, heeft men eene zekere hoeveelheid warmte noodig, die daarbij wordt opgenomen (latent wordt). Deze hoeveelheid warmte wordt bij den overgang van verzadigden damp van t^0 in water van t^0 weer vrij. Men kan het onderscheid tusschen het gram damp en vloeistof, wat hun energie aanbelangt, aldus beschouwen:

Eén gram verzadigde waterdamp bij t^0 heeft een zekere hoeveelheid energie, waarvan de absolute hoeveelheid onbekend is, doch die men stellen kan = a. Eén gram water bij t^0 heeft een zekere hoeveelheid energie, waarvan eveneens de absolute hoeveelheid onbekend is, stel = b. Nu neemt men waar dat $a > b$. Het verschil $a - b = l$ kan door de proef worden bepaald; en daarbij is l de *latente verdampingswarmte van water bij* t^0.

In het algemeen kan men de latente verdampingswarmte aldus definieeren.

»De latente verdampingswarmte is het getal warmteeenheden, die de gewichtseenheid van een lichaam

opneemt, zoo het overgaat uit den vloeibaren toestand in dien van verzadigden damp, zonder van temperatuur te veranderen, of die het ontwikkelt zoo het de tegenovergestelde verandering ondergaat."

De latente verdampingswarmte van water, l, wordt bepaald door damp in water over te voeren, dus als vrijwordende (*patente*) condensatie-warmte, die »caeteris paribus" steeds gelijk is aan de *latente* verdampingswarmte.

Nu is het geenszins noodig om hetzelfde getal warmte-eenheden naarmate het vrij wordt of wordt opgenomen met verschillende namen te bestempelen, zoo men slechts in 't oog houdt dat de latente warmte haar specifieken naam ontleent aan dat proces waarbij ze wordt opgenomen, zoodat men spreekt van *latente smeltings-* en *verdampings-warmte* en niet van *latente vastwordings-* en *condensatie-warmte*, wijl deze laatste benamingen een contradictie in zich zouden sluiten. Dit laatste wordt door Deville uit het oog verloren, daar hij nu eens deze dan geenen naam gebruikt.

Bij condenseeren en vastworden weet men, dat steeds warmte vrij (patent) wordt, zoodat men, al gebruikt men ook de onjuiste uitdrukkingen, niet misverstaan zal worden. Wanneer Deville echter tevens spreekt van latente verbindings- en ontledingswarmte zou door den onjuisten specifieken naam der latente warmte wel degelijk misverstand kunnen geboren worden, wijl men van latente verbindingswarmte zou kunnen spreken bij al die stoffen die bij

haar ontleding warmte afgeven en dus bij haar ontstaan warmte hebben opgenomen.

De latente verdampingswarmte verschilt met de temperatuur, en volgens Regnault kan men ze voor waterdamp, dien wij als voorbeeld gekozen hebben, tusschen zekere grenzen aldus uitdrukken:

$$l_t = 606{,}5 - 0{,}695\,t$$

waarbij 606,5 de latente verdampingswarmte voor 0° aanduidt en t de temperatuur.

Wij zullen nagaan hoe Regnault tot deze uitdrukking gekomen is.

Wanneer wij de energie van 1 gr. verzadigden waterdamp bij t° noemen a_t, die van 1 gr. water bij t° b_t, dan zal het verschil tusschen a_t en b_t de latente warmte voor t° uitdrukken:

$$a_t - b_t = l_t. \qquad (\alpha)$$

Weet men nu door de *proef* voor een bepaalde temperatuur b.v. voor $a_0 - b_0 = l_0$ [1]) de waarde van l, dan zal men voor elke andere temperatuur de waarde van l kunnen berekenen, zoo men weet in welke mate a en b met de temperatuur wisselen.

De verandering van b, waarvan de absolute grootte onbekend is, volgt uit de spec: warmte voor water zoodat men heeft

$$b_t = b_0 + t \times 1$$

---

[1]) Voor de eenvoudigheid in de redeneering neem ik hier als uitgangspunt de latente warmte bij 0°, ofschoon Regnault van een andere temperatuur is uitgegaan, dat in 't wezen der zaak geen verschil maakt.

waarbij 1 de spec. warmte van water uitdrukt. De verandering van a kan door de proef worden bepaald. De absolute waarde van a is onbekend, eveneens die van a_t. Men mag echter stellen

$$a_t = a_0 + t x.$$

Uit onze oorspronkelijke vergelijking volgt

$$a_0 = b_0 + l_0,$$

zoodat men heeft

$$a_t = b_0 + l_0 + t x.$$

Nu kan de waarde van $l_0 + tx$ voor verschillende waarden van t worden gevonden door proefneming. Hierbij drukt $l_0 + t x$ de hoeveelheid warmte-eenheden uit, die noodig is om 1 gr. water van 0° te brengen tot 1 gr. verzadigden damp van t°. Door Regnault werd gemiddeld gevonden

$$l_0 + tx = 606{,}5 + 0{,}305\ t.$$

Zoo men nu de waarden

$$a_t = b_0 + l_0 + t x$$

$$b_t = b_0 + t \times 1$$

substitueert in de oorspronkelijke formule (α), zoo heeft men

$$(b_0 + l_0 + t x) - (b_0 + t \times 1) = l_t$$

$$l_t = l_0 + t x - t$$

hierin de gevonden waarde van $l_0 + t x$ gebracht, zoo is

$$l_t = 606{,}5 + 0{,}305\ t - t.$$

$$a_t - b_t = l_t = 606{,}5 - 0{,}695\ t.$$

Hieruit ziet men dat de latente warmte met de temperatuur afneemt, zoodat ze, bij algemeenheid

der formule, voor $t = \frac{606,5}{0,695} = 866^\circ$ gelijk 0 zou zijn.

Bij verdamping en condenseeren is de opname of uitgifte van warmte niet het eenige verschijnsel dat daarbij is waar te nemen, doch heeft tevens volumen-verandering plaats. De volumen-verandering is niet alleen van de latente warmte doch tevens van de dampspanning afhankelijk, en deze weer van de temperatuur. De dampspanning is de hoogste druk die een lichaam in dampvorm kan ondergaan zonder in vloeistof over te gaan en wordt uitgedrukt in m. m. kwikzilver. Zij wordt geheel proefondervindelijk bepaald.

Voor verschillende temperaturen laat ik hieronder eene opgave volgen van de latente verdampingswarmte, de dampspanning en de volumen-verandering voor water. Het volumen van 1 gr. verzadigden waterdamp wordt uitgedrukt in cub. centim., welke getallen men bij de hier aangevoerde temperaturen kan beschouwen als de juiste volumen-verandering aan te geven, die water bij den overgang tot verzadigden damp ondergaat, daar men het volumen van water hierbij als standvastig = 1 kan rekenen.

Temp.	Lat. warmte w. l.	Dampsp. m. m.	Volumen. cub. centim.
0°.	606.5.	4.6.	203521.
20°.	592.6.	17.4.	57767.
40°.	578.7.	54.9.	19539.

60°.	564.8.	148.8.	7670.
80°.	550.9.	354.6.	3411.
100°.	537.0.	760.0.	1681.
120°.	523.1.	1491.3.	945.
160°.	495.3.	4651.6.	317.
180°.	481.4.	7646.4.	203.
200°.	467.5.	11688.9.	140.

Thans komen wij terug op de vraag: Wat hebben wij te verstaan onder *de* latente ontledingswarmte? In plaats van hierop een antwoord te geven, tracht Deville nogmaals te bewijzen dat deze werkelijk moet bestaan.

Het hierboven (pag. 33) gegeven bewijs was een direct bewijs; het hier volgende zou men kunnen noemen een bewijs uit het ongerijmde, waarbij ik echter de conclusies voor valsch houd. De schrijver zegt: »Si la chaleur latente de vaporisation de l'eau était nulle, la vapeur ne se produirait avec ébulition, c'est à dire avec propagation indéfinie sous la pression de 760 millimètres et ne se condenserait qu'à la température de 637°.

Het is soms reeds moeielijk om het juiste verband te vinden tusschen de verschillende verschijnsels die wij bij een proces *waarnemen*, zoodat het mij nog moeielijker en zelfs gevaarlijk voorkomt om *à priori* te besluiten *hoe* een proces zich aan ons zou vertoonen, zoo het zich op een andere wijze deed kennen als werkelijk het geval is.

Uit de afwezigheid van latente verdampingswarmte zou ik echter niet de gevolgtrekking maken, dat het condensatie- of kook-punt tot 637° zou stijgen. Het kookpunt is niet afhankelijk van de latente warmte, maar van de dampspanning en van den luchtdruk; waar de eerste den laatste opheft is het kookpunt eener vloeistof. De dampspanning nu is afhankelijk van de temperatuur, zoodat bij 100° kooking met explosie zou moeten plaats hebben (zoo men voor een oogenblik de dampvorming zonder opname van latente warmte als mogelijk wil aannemen).

In hetgeen volgt is mijns inziens de conclusie eveneens onjuist. »De même si le changement d'état qui constitue la différence entre le mélange et la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène ne s'accomplissait pas avec *perte ou gain de chaleur latente*, *la température de combinaison de ces deux gaz devrait être* 6800° [1]). Or ce nombre est incompatible avec les expériences citées plus haut. Donc il y a dégagement ou absorption de chaleur latente dans la combinaison ou la décomposition de la *même manière* que dans la condensation ou la production des vapeurs: un raisonnement *très-simple* me permettra d'en déterminer la valeur absolue dans le cas particulier que j'ai pris pour exemple."

Zoo er geen warmte vrij wordt bij de verbinding en wordt opgenomen bij de ontleding, moet de ver-

[1]) Volgens onze berekening 6820°.

bindingstemperatuur 6820^0 zijn. De proef doet hiervoor 2500^0 kennen, dus wordt er warmte vrij bij de verbinding.

Hoe is het eerste deel dezer redeneering te rijmen met hetgeen ik vroeger heb aangehaald, waar het bestaan der latente warmte in een mengsel van $H_2 + O$ bewezen wordt? »Le dégagement de chaleur latente est le résultat de l'observation der phénomènes. Si un mélange d'hydrogène et d'oxygène se combine il se dégage une chaleur telle que la température s'élève à 2500^0. La cause de cette chaleur qui ne peut être créée, existe quelque part et par conséquent dans les molécules des deux gaz avant leur combinaison, ... Donc la chaleur était latente dans les deux corps simples etc."

Zoo nu deze temperatuur tot 6820^0 in plaats van tot 2500^0 steeg zou het bestaan eener latente warmte in het mengsel der bestanddeelen »*à plus forte raison*" bewezen zijn. Hoe zou dan ooit uit deze hooge temperatuur het niet bestaan van energie, (latente warmte) kunnen volgen? Het gebrek aan een juiste definitie voor *de* latente ontledingswarmte, doet Deville tot een zoo zonderlinge redeneering vervallen.

Het getal, dat de latente ontledingswarmte zou voorstellen, wordt hierop berekend, en de analogie van dit met het getal voor de latente verdampingswarmte door de zooeven aangehaalde redeneering als voorloopig uitgemaakt beschouwd. De berekening van Deville is de volgende:

»On admet aujourd'hui, d'après M. Clausius, que la chaleur spécifique des gaz ou des vapeurs devenus gaz parfaits ne varie pas avec la température, et cette loi a été démontrée par M. Regnault pour l'air entre 30° et 225°. La quantité de chaleur produite par la combinaison d'un gramme d'hydrogène avec 8 grammes d'oxygène est de 34500 calories, d'après les nombres obtenus par Dulong et par MM. Favre et Silbermann: par conséquent 3833 calories résultent de la formation d'un gramme d'eau. Or la quantité de chaleur qu'absorbe un gramme d'eau pour passer de 0° à 2500° est donnée par la formule:

$$637 + (2500-100) \times 0{,}475 = 1680^{\circ}$$ [1]

dans laquelle 637 représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un gramme d'eau pour transformer le liquide en vapeur de 100° et le terme (2500—100) × 0,475 réprésente la quantité de chaleur qu'il faut donner à cette vapeur pour la porter de 100° à 2500°.

La différenee entre 3833 et 1680 [2]) c'est à dire 2153 [3]) calories représente le chiffre de la chaleur latente de la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène ou de la décomposition de l'eau, chaleur absorbée dans ce dernier cas par ses éléments au moment de leur séparation."

---

1) Dit getal behoort te zijn 1777.

2) Lees 1777.

3) Lees 2056.

Het hier verkregen getal voor de latente ontledingswarmte is in geenen deele analoog met het getal, dat wij gevonden hebben voor de latente verdampingswarmte van water. Door de daar gehouden redeneering ook hier toe te passen zal dit duidelijk worden.

Wanneer 1 gr. water (H_2O) van t° zal worden overgebracht tot 1 gr. van het mengsel der bestanddeelen $H_2 + O$ van t°, dan heeft men een zekere hoeveelheid energie [1]) noodig, die daarbij wordt opgenomen (latent). Deze hoeveelheid energie wordt bij den overgang van het mengsel $H_2 + O$ bij t° tot de verbinding H_2O bij t° weer vrij.

Men kan het onderscheid tusschen het gram mengsel en het gram der verbinding, wat hun energie aangaat, aldus beschouwen:

Een gram van het mengsel $H_2 + O$ bij t° heeft een zekere hoeveelheid energie, waarvan de absolute hoeveelheid onbekend is, doch die men stellen kan = A.

Een gram water H_2O bij t° heeft een zekere hoeveelheid energie waarvan eveneens de absolute hoeveelheid onbekend is, stel = B. Nu neemt men waar dat $A > B$. Het verschil kan door de proef worden bepaald $A - B = L$. Hierbij zal L de latente ontledingswarmte, (ontledingsenergie) uitdrukken voor water bij t°.

---

[1]) Hier mag men niet uitsluitend van warmte spreken.

In het algemeen kan men de latente ontledingswarmte aldus definieeren.

»De latente ontledingswarmte is het getal warmte-eenheden[1]), die de gewichtseenheid van een lichaam opneemt, zoo het overgaat uit den verbonden toestand in dien van mengsel der bestanddeelen, beide toestanden genomen bij dezelfde temperatuur, of die worden ontwikkeld, zoo het mengsel overgaat tot verbinding."

Hier kan niet dezelfde uitdrukking gebezigd worden, die bij de definitie van de latente verdampingswarmte gebruikt is, dat n.l. de temperatuur van het veranderend lichaam zelf niet verandert, omdat de onveranderlijkheid der temperatuur bij verbinding en ontleding niet karakteristiek is, zooals bij condenseeren en verdampen, en slechts voor een enkel geval zoo als wij boven[2]) hebben vermeld, gelden kan.

Dit bijzonder geval is echter bij onze definitie geenszins uitgesloten en zal straks nader ter sprake komen.

De latente verdampingswarmte is bepaald geworden als patente condensatiewarmte. Zoo ook is de latente ontledingswarmte bepaald geworden als patente verbindingswarmte, door Favre en Silbermann.

Wij hebben gevonden dat de latente verdampingswarmte veranderde met de temperatuur. Geschiedt hetzelfde met de latente ontledingswarmte?

---

[1]) Het ware juister om hier van energie en energie-eenheden te spreken.

[2]) Zie pag. 33.

Proefondervindelijk is hieromtrent niets bekend, omdat de latente ontledingswarmte A − B = L slechts bepaald is voor één enkele temperatuur en wel voor $t = 0^\circ$. Deze proef in verband met andere proeven is echter voldoende om een analoge redeneering als die bij de verdampingswarmte te houden. Evenals daar heeft men $A_t - B_t = L_t$.

Weet men nu door de proef voor een bepaalde temperatuur b.v. $A_0 - B_0 = L_0$ de waarde van L, zoo zal men voor elke andere temperatuur de waarde van L kunnen berekenen, wanneer men slechts weet in welke mate A en B met de temperatuur wisselen.

Bij de latente verdampingswarmte hebben wij de verandering van **a** afgeleid uit de spec: warmte van water, en die van **b** is op indirecte wijze uit afzonderlijke proeven verkregen.

In dit geval zijn de veranderingen van A en B af te leiden uit de spec: warmte van het mengsel der bestanddeelen en die van het water, en uit de latente verdampingswarmte van het water.

Bij een temperatuursverandering van t° vermeerdert of vermindert A, en wel $t \times$ de specif: warmte van het mengsel $H_2 + O$.

De spec: warmte van 1 gr: $H_2 + O$ vindt men gemakkelijk uit die van hydrogenium en oxygenium. De spec: warmte [1]) van

---

[1]) Voor de spec: warmte van gassen wordt hier steeds die onder constanten druk bedoeld.

$$1 \text{ gr: hydrog:} = 3{,}4090$$
$$1 \text{ » oxyg:} = 0{,}2175$$

dus die van 1 gr: $H_2 + O =$

$$\frac{3.4090 + 8 \times 0{,}2175}{9} = 0{,}5721.$$

Wij hebben dus

$$A_t = A_0 + t \times 0{,}5721$$

zoo men de spec: warmte voor gassen bij verschillende temperaturen constant mag rekenen.

De verandering van B is tot 100° afhankelijk van de spec: warmte van water, terwijl daarboven de latente verdampingswarmte en de spec: warmte van waterdamp mede in rekening komen.

Men heeft alzoo

$$B^t = B_0 + t \times 1\text{, waardoor } A_t - B_t = L_t \text{ wordt}$$
$$L_t = A_0 - B_0 + t\,(0{,}5721 - 1)$$
$$L_t = L_0 - 0{,}4279\,t,$$

totdat de waarde van t is geklommen tot 100.

Voor $t > 100$ wordt

$$B_t = B_0 + 100 + 537 + 0{,}475\,(t - 100),$$

waarbij 100 als spec: warmte voor water tot 100° geldt, terwijl 537 de latente verdampingswarmte, en 0,475 de spec: warmte van waterdamp uitdrukken, welke laatste bij hoogere temperaturen tevens als constant wordt aangenomen. Wanneer wij deze waarden van A_t en B_t voor $t > 100$ in de oorspronkelijke formule substitueeren, zoo hebben wij

$$A_t - B_t = L_t.$$
$$L_t = A_0 + t \times 0{,}5721 - [(B_0 + 100 + 537 + 0{,}475(t - 100)]$$

$$L_t = A_0 - B_0 + t\,(0{,}5721 - 0{,}475) - (100 + 537 - 47{,}5).$$

Nu is $A_0 - B_0 = L_0$ proefondervindelijk bepaald, en daarvoor gevonden L = 3829 w.e. Dit getal drukt n.l. het aantal warmte-eenheden uit, die vrij worden zoo 1 gr: $H_2 + O$ van 0° wordt overgevoerd in 1 gr: H_2O van 0°, dat is de patente verbindingswarmte [1]) van hydrogenium en oxygenium berekend voor 1 gr: van het verbindingsproduct.

Deze waarde brengende in onze formule, zoo hebben wij

$$L_t = 3829 + t \times 0{,}0971 - 589.5$$
$$L_t = 3239.5 + t \times 0{,}0971.$$

Met de hier verkregen formules zullen wij het onderscheid in energie bij 1 gr. van het mengsel der bestanddeelen en bij 1 gram van de verbinding dat is de latente ontledingswarmte, voor elke temperatuur kunnen berekenen.

Wij vinden alzoo voor de waarden van L bij een temperatuur t:

t.	L.
0	3829
50	3808
100 [2])	3249

[1]) De getallen van Favre en Silbermann zijn berekend voor 1 gr. van het positieve bestanddeel der verbinding.

[2]) Berekend met de formule voor t > 100.

1000	3337
1100	3346
2000	3434
2500	3482
6820	3902

Wat de juistheid dezer getallen aanbelangt, zoo zijn ze, althans de drie eersten, verkregen door eene berekening met door de proef vastgestelde elementen; dus zonder eenige hypothese. Bij de berekening van die voor hoogere temperatuur zijn wij van de veronderstelling uitgegaan, dat de spec: warmte van gassen en dampen daarbij constant bleven; »ce que tout le monde admet aujourdhui", zegt Deville.

De latente verdampingswarmte hebben wij gezien, dat veranderde met de temperatuur, waarbij de verdamping plaats had, en wel verminderde, naarmate t vermeerderde.

De gevonden latente ontledingswarmte zien wij, dat eveneens met de t^0 verandert, en wel vermindert met de vermeerdering van t tot 100°, om daarboven met t toe te nemen.

De verdamping hebben wij gezien, dat voor verschillende temperaturen slechts kon plaats hebben onder bepaalden druk, overeenkomende met de dampspanning, en tevens, dat de betrekkelijke volumenverandering nauw samenhing met dien druk, zoodat bij vermeerdering des druks de betrekkelijke volumenverandering verminderde.

Heeft nu iets dergelijks plaats bij de ontleding? De volumenverandering bij de ontleding is proefondervindelijk bewezen constant te zijn. Bij waterdamp is de volumenverandering van 2: 3, bij andere verbindingen b. v. zoutzuur gelijk 0. Tusschen de volumenverandering bij ontleding en die bij verdamping voor verschillende temperaturen bestaat dus geen analogie, zoodat ook hieruit niet tot een analogie tusschen den invloed des druks bij de beide processen kan worden besloten.

Deville leidt echter uit zijne proeven af, dat de druk wel degelijk van invloed is op de ontleding, wanneer deze door warmte tot stand komt.

Wij nu hebben bij de berekening der latente ontledingswarmte verondersteld, dat de ontleding plaats had onder een druk van 760 m. m.. Zoo nu echter die ontleding afhankelijk is van den druk, kunnen wij dan ook nagaan in hoe verre dat van invloed zal zijn op de latente ontledingswarmte? Daartoe zullen wij onze formule in oogenschouw nemen, en wel in den volgenden vorm:

$$L_t = A_0 - B_0 + t\,(0{,}5721 - 0{,}475) - (100 + 537 - 47.5).$$

A en B zijn onafhankelijk van den druk wegens de volgende stelling die Joule heeft bewezen. »Wanneer een vast, vloeibaar of gasvormig lichaam verandering van volumen of van druk ondergaat, zonder dat er eenige arbeid mee in 't spel komt, wordt er geen warmte vernietigd of geboren.” Joule heeft dit voor gassen bewezen door in een calorimeter twee

koperen reservoirs te plaatsen van gelijk volumen, die met een buis met kraan in verbinding konden worden gesteld. Het een werd gevuld met lucht van 22 atmospheeren druks, het ander was ledig. Wanneer nu de verbindingsbuis werd geopend, verkreeg men een druk van 11 atmospheeren, zonder dat echter de temperatuur eenige verandering onderging.

De spec. warmte van gassen en dampen zijn, volgens Regnault, onafhankelijk van den druk; zoodat de beide getallen in den derden term van het tweede lid der vergelijking, de spec: warmte van het mengsel $H_2 + O$ en van waterdamp voorstellende, niet met den druk varieeren.

De vierde term (100 + 537 — 47,5) zal wijziging ondergaan met den druk en wel wegens de verandering der latente verdampings-warmte hiermee. Voor het getal 537 zal in de plaats komen het getal der latente verdampings-warmte overeenkomende met den druk **d**, waaronder de ontleding plaats heeft. Het getal 100 wordt vervangen door het getal t' dat het kookpunt van water aanduidt voor den druk **d** en het getal 47,5 staande voor $100 \times 0,475$, door $t' \times 0,475$.

Hieruit zien wij, dat de latente ontledings-warmte gewijzigd wordt naarmate de ontleding onder verschillenden druk plaats heeft; doch tevens dat deze wijziging slechts gering is bij geen al te groot verschil in druk.

Bij onze beschouwingen over de latente ontledings-

warmte hebben wij geen melding gemaakt van de verschillende oorzaken waardoor de ontleding tot stand kwam. Met andere woorden wij hebben er niet op gelet in welken vorm, hetzij als electriciteit, hetzij in een anderen vorm de latente ontledings-warmte werd opgenomen. Dit nu was onnoodig, wijl in welken vorm de oorzaak der ontleding ook moge optreden, de *quantiteit* der latente ontledings-warmte, daarvan niet afhankelijk zijn kan.

De toegevoerde latente ontledings-warmte (ontledings-energie) nu kan zijn warmte in de engere beteekenis van het woord; omdat water damp — en in het algemeen elk samengesteld lichaam naar men mag aannemen — door warmte ontleedbaar is.

Kan men nu uit de gevonden latente ontledings-warmte voor 0° afleiden, bij welke temperatuur een verbinding haar ontledings-warmte kan ontleenen aan een *warmte-bron* (in engeren zin); dat is, *bij welke temperatuur een verbinding door warmte alleen wordt ontleed?*

Men heeft het gemeend. En deze verkeerde meening is wellicht daaruit ontstaan, dat de zooeven gedane vraag niet rechtstreeks werd gesteld, maar door een andere werd vervangen, waaraan deze ten grondslag lag. Ik meen de vraag, ook hierboven vermeld: waarom ligt de door Deville gevonden temperatuur der hydr-oxygeenvlam beneden de berekende?

Wat wordt hier onder die verbindingstemperatuur verstaan? -

Deville heeft uit de proeven van Debray en hem afgeleid, dat de hoogste temperatuur der vlam, die bij de verbinding van $H_2 + O$ onder 760$^{m.m.}$ druk ontstaat, 2500° is. Hij gaat daarbij van de veronderstelling uit, dat deze niet hooger kan zijn, wijl boven 2500° het verbindingsproduct weer zou ontleed worden, zoodat 2500° de *ontledingstemperatuur* is voor water, onder de omstandigheden die in de vlam aanwezig zijn.

De vraag dus: waarom de verbindingstemperatuur van Deville beneden de berekende lag, had de veronderstelling tot grondslag, dat er verband zou bestaan tusschen de ontledingstemperatuur voor water en de latente ontledingswarmte bij 0°, waarmee de berekende temperatuur was gevonden. Het is Deville zelf geweest die, na van der Kolk, in zijn antikritiek tegen dezen, er op heeft gewezen, dat de berekende temperatuur een geheel willekeurige was, omdat men, deze berekenende met de latente ontledingswarmte [1]) voor elke andere temperatuur, even als wij het hierboven (pag. 41) gedaan hebben met die voor 0°, steeds een andere uitkomst zou verkrijgen, en er geen reden bestond, waarom men aan een dier berekende tem-

---

[1]) Deville noemt deze getallen de verbindingswarmte, in de meening, dat niet deze, maar andere getallen analoog zouden zijn met de latente verdampingswarmte.

peraturen een meerdere waarde mocht toekennen, dan aan elke andere. De ontledingstemperatuur, door Deville meest verbindingstemperatuur genoemd, kan dus alleen door de proef worden gevonden. Zoo nu ook de druk bepaald wordt, waarbij de ontledingstemperatuur gevonden wordt, daar Deville de een van de ander afhankelijk stelt, zoo zal men voor zulk een speciaal geval eene definitie kunnen geven van de latente ontledingswarmte, volkomen analoog aan die van de latente verdampingswarmte. Zij zou aldus luiden:

»De latente ontledingswarmte is het getal warmte-eenheden, die de gewichtseenheid van een lichaam opneemt, zoo het overgaat uit den verbonden toestand in dien van mengsel der bestanddeelen onder bepaalden druk [1]), zonder van temperatuur te veranderen, of die worden ontwikkeld, zoo het mengsel overgaat tot verbinding".

Bij onze redeneering zijn wij in ons bijzonder geval uitgegaan van de veronderstelling, dat er analogie bestaat tusschen verdamping en ontleding en tusschen condensatie en verbinding. De getallen voor de latente ontledingswarmte, die wij daarbij gevonden hebben, wijken echter af van de door Deville

---

[1]) De uitdrukking »mengsel der bestanddeelen onder *bepaalden* druk" is volkomen analoog met dien van »*verzadigden* damp", hetgeen in 't oog springt, zoo men nagaat wat men onder verzadigden damp verstaat.

gevondene. Deville meende tevens, dat, zoo er geen latente ontledingswarmte bestond, de ontledings- of verbindingstemperatuur 6820° zou zijn [1]); wij hebben daarentegen gevonden, dat, zoo deze temperatuur de juiste was, de latente ontledingswarmte in plaats van 0 w. e. 3902 [2]) zou wezen.

Wij hebben gezegd, dat het door Deville gevonden getal 2056 in geen geval analoog was met dat voor de latente verdampingswarmte, hetgeen men als bewezen zou kunnen beschouwen door de verdediging van de door ons gevonden getallen.

Zoo wij echter nagaan, wat het getal van Deville eigenlijk uitdrukt, zal dit nog duidelijker worden:

Als gewichtseenheid, waarvoor de latente verdampingswarmte bepaald is, hebben wij genomen 1 gram. Diezelfde eenheid is door ons en ook door Deville genomen voor de bepaling der latente ontledingswarmte. De latente verdampingswarmte hebben wij uitgedrukt als

$$a_t - b_t = l_t.$$

De latente ontledingswarmte als

$$A_t - B_t = L_t.$$

In beide gevallen hebben wij de waarden van l en L,

---

[1]) Zie pag. 49.

[2]) Ik herinner, dat deze getallen gevonden zijn in veronderstelling, dat de ontleding of verbinding plaats had onder een druk van 760 m. m., zoodat ze bij aanname van den invloed des druks eenige wijziging zouden ondergaan, doch herinner tevens, dat deze wijziging niet groot zou zijn, zooals ik ter plaatse heb aangewezen.

voor verschillende waarden van **t**, berekend; doch daarbij voor ieder afzonderlijk geval de waarde van t in de leden der vergelijking als standvastig aangenomen, en dit wel ***krachtens onze definitie der latente verdampingswarmte en de daaruit afgeleide voor de latente ontledingswarmte.*** Hierop heeft Deville bij zijn berekening niet gelet. Hij gaat als wij uit van de experimenteel vastgestelde vergelijking

$$A_0 - B_0 = 3833;$$

doch geeft als latente ontledingswarmte aan:

$$A_0 - B_{2500} = L'.$$

Voor B_{2500} wordt de volgende waarde gesubstitueerd:

$$B_{2500} = B_0 + 637\ ^{1)} + (2500 - 100) \times 0{,}475,$$

zoodat men voor L' vindt

$$L' = A_0 - B_0 - 1777$$

$$L' = 3833 - 1777 = 2056.$$

Dit getal 2056 zegt Deville »représente le chiffre de la chaleur latente de la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène ou de la décomposition de l'eau, chaleur absorbée dans ce dernier cas par ses éléments au moment de leur séparation." Hieruit zou men moeten opmaken, dat men aan 1 gr. H_2 O van 2500_0 slechts 2056 warmte-eenheden zou hebben toe te voegen om eene ontleding te bewerkstelligen, doch daarbij vergeet men, dat men dan geen energie

---

[1]) Men merke op, dat dit getal de latente verdampingswarmte bevat bij 100°, dus onder een druk van 760 m.m.; zoodat de waterdamp bij 2500° ook onder een druk van 760 m.m. verondersteld wordt te zijn.

heeft voor 1 gr. $H_2 + O$ van 2500° maar slechts voor 1 gr. $H_2 + O$ van 0°

$$B_{2500} + L' = A_0.$$

Bij de ontleding zou dus een plotselinge temperatuursverlaging van 2500° plaats moeten hebben.

Het getal van Deville drukt uit het verschil in energie bij 1 gr. $H_2 + O$ bij 0°, en 1 gr. H_2O bij 2500° en onder een druk van 760 m. m.

Wanneer op deze wijze de latente verdampingswarmte voor water zou worden bepaald, zoo had men

$$a_0 - b_{100} = l'$$

$$b_{100} = b_0 + 100;$$

100 als spec. warmte voor water, dus

$$a_0 - b_{100} = a_0 - b_0 - 100$$

$$l' = 606{,}5 - 100 = 506{,}5.$$

Het getal 506,5 drukt uit het onderscheid in energie bij 1 gr. verzadigden damp van 0° en 1 gr. water van 100° en kan evenmin voor de latente verdampingswarmte gelden, als het getal van Deville voor de latente ontledingswarmte kan doorgaan.

Na deze uiteenzetting zullen wij Deville verder volgen in zijne redeneeringen om de analogie tusschen ontleden en verdampen te betoogen. Hierbij zal ik zooveel mogelijk aangeven waar hij in zijne vergelijking der processen onjuist is, zoodat daaruit de onjuistheid der conclusies zullen volgen.

»Quand 1 gramme de vapeur (van 100° natuurlijk) se condense (en eau à 100°) il se dégage 537 unités de chaleur qui ne peuvent influencer le thermomètre,

ce qui fait que la vapeur ne peut se réduire (la pression restant invariable) en liquide (à 100°), qu'à la condition d'être refroidie jusqu'à ce qu'on obtienne de l'eau liquide (à 100°). Quand on combine à équivalents égaux de l'oxygène et de l'hydrogène" (1 gr. zeker, doch van welke temperatuur? voor de juistheid der vergelijking van 2500°, volgens de voorstelling van Deville van 0°.) »pour produire de l'eau à 2500°, il se dégage 2056 unités de chaleur" (volgens onze vergelijking 3482 w. e.) »qui ne peuvent influencer le thermomètre, d'où il suit que ce mélange ne peut se changer entièrement en une combinaison (la pression restant invariable) qu'á la condition d'être réfroidi constamment jusqu'á ce que la chaleur latente soit entièrement absorbée par les corps environnants." Bij de condensatie des damps zou de ontwikkeling der latente warmte onmiddellijk met de condensatie beginnen. Bij de verbinding zou eerst een deel van het mengsel zich verbinden met *verhooging* van temperatuur, terwijl dan voor de verbinding van een klein deel eerst van latente warmte sprake zou zijn. Ten onrechte wordt er alzoo een parallel getrokken tusschen de vergelijkingen

$$a_{100} - b_{100} = l_{100}$$

en $$A_0 - B_{2500} = L_{2500}.$$

De conclusie uit Deville's vergelijking is:

»De ces deux propositions la première résulte évidemment de toutes nos connaissances sur les changements d'état, la seconde peut être démontrée par

l'expérience comme je le ferai voir plus tard. De ce fait que la température de la combinaison déterminée par nos moyens thermométriques est inférieure à la température calculée au moyen de la chaleur spécifique et des quantités de chaleur dégagées par la combinaison de l'unité de poids des éléments mélangés, il résulte nécessairement, qu'il y a une chaleur latente de combinaison correspondante à la chaleur latente de condensation des vapeurs".

De juistheid dezer conclusie vervalt reeds, daar wij aangetoond hebben, dat de vergelijking tusschen condenseeren en verbinden niet zuiver is gesteld. Hier boven hebben wij aangetoond, dat de meening van Deville, alsof er bij gelijkheid van de verbindings- of ontledingstemperatuur met de berekende, er van geen latente ontledingswarmte sprake kon zijn, onjuist was; en diezelfde meening ligt ook hier weer ten grondslag. Deze redeneering schijnt niet zoo zeer ten doel te hebben om het bestaan van latente ontledingswarmte te bewijzen, hetgeen reeds meermalen geschied is, dan wel, om aan te toonen, dat het getal, door Deville hiervoor aangegeven, het juiste is.

»Ce principe (dat er latente ontledingswarmte bestaan moet, wijl de gevonden ontl.temp. ligt beneden de berekende) se vérifie dans des circonstances très curieuses que j'ai pu observer récemment. Si on mêle volumes égaux de chlore et d'hydrogène dans l'obscurité et si on enflamme les gaz à l'extrémité

d'un chalumeau, le dard de cette flamme devrait avoir une température de 3518° [1]), comme cela résulte de la comparaison de la chaleur spécifique de l'acide chlorhydrique et de la quantité de chaleur produite par un gramme d'un mélange d'hydrogène et de chlore, brûlant dans un calorimètre. Or la température de fusion du platine est bien inférieure à 2200°; elle est comprise entre 1800 et 2000°, comme nous l'avons démontré M. Debray et moi. Le platine devrait donc fondre facilement dans le chalumeau à gaz chlore-hydrogène et l'expérience prouve le contraire; car en mettant dans une partie quelconque du dard le fil de platine le plus fin, on n'obtient jamais trace de fusion. Bien plus, cette tem-

[1]) »La chaleur dégagée par la combinaison de 35,5 gr. de chlore avec 1 gramme d'hydrogène est égale à 23783 cal. 3 (Favre et Silbermann); pour produire 1 gramme d'acide chlorhydrique il faut donc dégager $\frac{23783.3}{36.5}$ = 651,6 cal. et la température développée, *en supposant nulle la chaleur latente de combinaison*, est donc $\frac{651.6}{0.1852}$ = 3518°, la chaleur specifique de l'acide chlorhydrique étant 0,1852". Wanneer men hier let op het cursief gedrukte, dan zou men kunnen meenen, dat een gedeelte van de verbindingswarmte van Favre en Silbermann, bij de verbinding werkelijk *latent* en niet *patent* wierd. Dat deze zinsnede onjuist is, hebben wij bij de bespreking der latente ontledings-warmte van water aangetoond. Al wat wij daar gesproken hebben over de latente ontledingswarmte, is hier van toepassing, alleen de invloed des druks, dien wij daarbij hebben aangetoond, valt hier weg, omdat wij geen latente verdampingswarmte van zoutzuur in rekening behoeven te brengen. Al het daar gezegde, aangaande de gevonden ontledings- of verbindings-temperatuur en de berekende temperatuur der vlam is ook hier van volle kracht.

pérature suffisante pour faire fondre l'or, m'a paru n'être pas beaucoup plus élevée que 1300° environ [1]). Nous pourrons donc la déterminer par les moyens pyrométriques qui nous permettent à M. Troost et à moi d'atteindre jusqu'à 16000°. C'est une expérience de mesure délicate que nous préparons en ce moment à l'école normale et que M. Debray et moi nous ajouterons aux déterminations de températures de combustion que nous avons entreprises depuis longtemps.

---

[1]) En admettant pour le moment 1400°, on aurait pour la chaleur latente de combinaison du chlore avec l'hydrogène:

$$651.6 - 1400 \times 0,1852 = 352.3 \text{ cal.}$$

Laten wij zien, wat dit uitdrukt?

651,6 is de verbindingswarmte door Favre en Silbermann bepaald, dat is $A_0 - B_0 = 651,6$; 0,1852 de spec. warmte van zoutzuur, zoodat

$B_{1400} - B_0 = 1400 \times 0,1852$, en men verkrijgt

$$A_0 - B_0 - (B_{1400} - B_0) = 651.6.$$

$$A_0 - B_{1400} = 651,6.$$

Wij zouden de latente ontledingswarmte van zoutzuur bij 1400° bepalende, evenals die van water bij 2500°, het volgende vinden:

$$A_0 - B_0 = L_0 = 651,6.$$

$$A_{1400} - B_{1400} = L_{1400}.$$

$$A_{1400} = A_0 + 1400 \times 0,2110,$$

waarbij 0,2110 de spec. warmte voor 1 gr. H + Cl uitdrukt.

$$B_{1400} = B_0 + 1400 \times 0,1852,$$

waarbij 0,1852 de spec. warmte van zoutzuurgas aanduidt.

$$L_{1400} = A_0 - B_0 + 1400\ (0,2110 - 0,1852).$$

$$L_{1400} = 651,6 + 1400 \times 0,0258.$$

$$L_{1400} = 687,7.$$

De latente ontledingswarmte voor zoutzuur neemt dus toe met de temperatuur, schoon langzaam.

Mais cette expérience démontre de la manière la plus précise que la température vraie de combinaison du chlore avec l'hydrogène est bien inférieure à la température calculée, et que, *par suite*, la chaleur latente de combinaison, quoique beaucoup moindre pour ce mélange que pour l'hydrogène et l'oxygène, est encore représentée par un chiffre considérable." Ook hier zou men oppervlakkig kunnen meenen dat een deel der verbindingswarmte bij de verbinding bij 1400° werkelijk *latent* en niet *patent* zou worden. Wanneer wij bij Deville het woord latent, waar het voor patent staat, hierdoor vervangen, dan zien wij gewoonlijk duidelijk, dat zijne opvatting van latente ontledingswarmte (patente verbindingswarmte) niet analoog is met die voor latente verdampingswarmte, (patente condensatiewarmte).

Het zooeven cursief gedrukte »*par suite*" zal men inzien, dat van geen kracht is, zoo men zich herinnert wat ik ter plaatse heb gezegd aangaande het verband tusschen de latente ontledingswarmte voor 0° en de ontledingstemperatuur van water, en zich tevens de juiste voorstelling maakt van latente ontledingswarmte. Deville is volhardend in zijn betoog aangaande de analogie tusschen latente verdampingswarmte en de door hem bepaalde latente ontledingswarmte zooals verder blijkt.

»Pour faire mieux comprendre le principe de ces raisonnements, je vais continuer la comparaison entre les phénomènes de condensation et de combinaison."

Bij deze aanhaling zal ik cursief stellen datgene, waarop in 't bizonder de aandacht moet worden gevestigd en daarna het valsche in de vergelijking aantoonen.

»Je suppose qu'on ignore *le point d'ébullition* de l'eau et qu'on sache seulement que pour faire passer 1 gramme d'eau à 0° de l'état liquide à l'état gazeux à la pression $760^{m.m.}$, il faut 637 calories; on admet en outre, comme on le fait aujourd'hui, que la chaleur specifique de l'eau ne varie pas entre des limites peu étendues. Avec ces données, on calculera que l'eau, si elle ne prend pas, en se volatilisant, de chaleur latente, devra bouillir à 637°. Mais qu'on découvre, par l'expérience, qu'il existe un point de l'échelle thermomètrique *ou la vapeur se condense* sans que le thermomètre varie pendant la durée du phénomène, et que ce point est 100°, on en déduira: 1° qu'il y a une chaleur latente de condensation ou de vaporisation; 2° que cette quantité de chaleur est égale à 637—100, c'est à dire à 537 calories. C'est le principe du calcul que je viens d'effectuer sur les chaleurs latentes de combinaison ou de décomposition: je recommence le raisonnement dans les mêmes (?) termes.

Je suppose qu'on ignore le point fixe de *combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène*, et qu'on sache seulement que pour faire passer 1 gramme d'eau à 0° de l'état liquide à l'état d'un mélange gazeux d'oxygène et d'hydrogène à la pression de $760^{m.m.}$, il faut

3833 *calories:* on admet que la chaleur specifique de l'eau, invariable de 0° à 100°, est égale à 1; que la chaleur specifique de sa vapeur, invariable avec la température, est égale à 0,475. Avec ces données, on *conclura que si*, *en se combinant*, *l'oxygène et l'hydrogène ne perdent pas de chaleur latente la décomposition ou la combinaison s'effectuera à* 6820°. Mais que l'on découvre par l'expérience, qu'il existe un point de l'échelle thermométrique où la *combinaison* s'effectue à une température invariable et que ce point est 2500°, on en déduira: 1º qu' il y a une chaleur latente de combinaison ou de décomposition; 2º que cette quantité de chaleur est égale à 2056, différence entre 3833 et la quantité de chaleur 1777 calories nécessaire pour faire passer 1 gramme d'eau de 0° à 2500°. Dès lors il sera aussi impossible de considérer le chiffre 6820° comme représentant la température de la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène ou du chalumeau à gaz tonnant, que de supposer que l'eau devra bouillir à 637°.

In het eerste deel dezer redeneering dat de verdamping betreft wordt gevraagd naar het *kookpunt*, n.l. naar de temperatuur waarbij water in damp overgaat onder bepaalde omstandigheden, en niet naar het condensatiepunt, zoodat men voor »*où la vapeur se condense*," lezen moet »*où la vapeur se forme.*"

In het tweede deel wordt gevraagd naar het verbindingspunt van zuurstof en waterstof, waarvoor uit analogie met het eerste deel, gevraagd moest zijn

naar het ontledingspunt van water, omdat ook hier als bekend verondersteld wordt het getal w. e. die noodig zijn om water tot een mengsel te brengen en niet omgekeerd. Het getal 3833, dat deze warmte-eenheden zou uitdrukken, stelt Deville analoog met het getal 637 hierboven; doch ten onrechte. Het geldt hier de ontleding door *warmte*, en niemand heeft, voor zoover mij bekend, de hoeveelheid warmte bepaald, die noodig is, om 1 gr. water van 0° door warmte over te voeren in 1 gram $H_2 + O$ onder een druk van 760 m. m.

Men zou met even weinig recht hier elke andere waarde van L. (zie pag. 56) kunnen plaatsen en zoo telkens een ander getal voor de latente warmte vinden, en eveneens voor de berekende temperatuur.

Het getal 637 hierboven bevat 1°. de spec. warmte, die verbruikt wordt om 1 gr. water van 0° te voeren tot het verdampingspunt (kookpunt), dat als onbekend verondersteld wordt, 2°. de *latente verdampingswarmte van 1 gr. water bij* t°." Zoo ook moet het getal, dat voor 3833 in de plaats behoort te treden, bevatten: 1°. de spec. warmte van water, de latente verdampingswarmte en de spec. warmte des damps, die verbruikt wordt om 1 gr. water van 0° tot het ontledingspunt T te brengen en 2°. de latente ontledingswarmte bij T. Het getal 3833 bevat nu geen dezer beide grootheden en stelt niets anders voor dan de latente ontledingswarmte bij 0°.

Wij hebben hier boven gezien dat er aangaande de ontledings- (verbindings) temperatuur *à priori* niets

kan worden opgemaakt. Maar veronderstellen wij met Deville dat deze is 2500° dan zal de warmte, die noodig is om 1 gr. H_2O van 0° door warmte te brengen tot een mengsel $H_2 + O$ van 760$^{mm.}$, bedragen: 1° 1777 w. e. (zie pag. 75) om 1 gr. H_2O van 0° tot 2500° te brengen, 2° 3482 w. e. (zie pag. 56) om 1 gr. H_2O van 2500° te brengen tot 1 gr. H_2+O van 2500°, dat is zamen 4269 w. e. Dit getal zou analoog zijn met het getal 637 w. e. Deze gansche redenering van Deville schijnt mij van weinig waarde. In de veronderstelling zelf ligt reeds de conclusie opgesloten. Veronderstel als onbekend het kookpunt, veronderstel als 0 de latente verdampingswarmte *en veronderstel het getal* 637 *als bekend.* De bekendheid van dit laatste getal kan men zich moeielijk voorstellen bij de onbekendheid van het kookpunt en het *niet bestaan* van latente verdampingswarmte, daar zoowel het kookpunt bekend als de latente verdampingswarmte bestaan moest, om tot het getal 637 te kunnen komen.

Eveneens is het moeielijk te veronderstellen, dat het ontledingspunt onbekend en de latente ontledingswarmte gelijk 0 zou zijn, terwijl men het getal 4269 zou kennen, daar dat door het bestaan van de latente ontledingswarmte en door veronderstelde bekendheid met de ontledingstemperatuur slechts kon gevonden worden. In de veronderstelling wordt alzoo aangenomen dat de conclusie bewezen is, zoodat de geheele redeneering niets bewijst. Het hoofddoel der

redeneering schijnt ook hier niet zoo zeer te zijn, om het bestaan van latente ontledingswarmte te bewijzen, als wel dat de daarbij in berekening komende getallen van Deville analoog zouden zijn aan die bij de verdamping. Dat dit geenszins het geval is zullen wij nader de gelegenheid hebben om aan te toonen.

Na dit betoog vervolgt Deville: »Le raisonnement que je viens de développer s'applique aussi bien à la combinaison du chlore avec l'hydrogène, et même comme on le verra plus tard, à la combinaison de l'oxyde de carbone avec l'oxygene. Dans les développements qui précèdent, j'ai admis implicitement que le point fixe de la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène, et le point fixe de la décomposition de l'eau en ses éléments, sont identiques comme les points d'ébulition et de condensation. Il est impossible de concevoir qu'il en soit autrement, surtout si on considère que la chaleur représente un mouvement et que le carré de la vitesse avec laquelle vibrent les molécules en exprime l'intensité ou la valeur thermométrique.

»L'action étant égale à la réaction dans tout problème de mécanique, on pourra ou admettre la proposition ou la démontrer ainsi: Lorsque l'on met en contact, dans des circonstances physiques convenables, un mélange d'hydrogène et d'oxygène a équivalents égaux (une etincelle électrique suffit) se mélange s'enflamme; et si la pression reste invari-

able et égale à 760 [1]) m.m., la température qui se développe est egale à 2500°. Chaque gramme du mélange, en se transformant en eau, perd 2056 calories, en se refroidissant jusqu'á 0° perd 1777 calories, ce qui fait en tout 3833, chaleur de combustion de l'hydrogène et de l'oxygène.

Deze redeneering stelt »de changement dédat" voor waarbij de in het spel komende warmte vrij (patent) wordt. Hierop volgt die waarbij de warmte latent wordt, en waarbij de fout in de voorstelling blijken zal.

»Maintenant, si on prend 1 gramme d'eau à 0°, si on lui fournit 1777 calories, il y aura d'abord vaporisation de l'eau; puis cette vapeur sera réchauffée jusqu'à 2500°. A ce moment, chaque calorie que l'on ajoutera à cette eau en transformera une partie en ses éléments hydrogène et oxygène, et la transformation ne sera complète que si on fait absorber à cette eau 2056 calories.

De onjuiste voorstelling die Deville zich gevormd heeft aangaande de latente ontledingswarmte voert hem ook hier weer tot een valsche voorstelling der feiten. Door aan 1 gr. H_2O van 2500° slechts 2056 w. e., toe te voegen zal men onmogelijk totale ontleding kunnen verkrijgen, wijl dan het ontledings-

---

[1]) Men merke op hoe de druk hier steeds als van invloed beschouwd wordt als bij de verdamping en daarom afzonderlijk vermeld wordt.

product daarbij plotseling 2500° in temperatuur zou moeten dalen, hetgeen strijdig is met de constantheid der temperatuur.

De hoeveelheid warmte-eenheden 1777 + 2056 = 3833 is geenszins het onderscheid tusschen 1 gr. H_2 O van 0° en 1 gr. (H_2 + O) van 2500°, maar die tusschen 1 gr. H_2 O van 0° en 1 gr. (H_2 + O) eveneens van 0°. Om zooals Deville hier voorstelt 1 gr. H_2 O van 0° geheel door warmte te ontleden bij 2500°, zou men noodig hebben 4269 w. e., gelijk aangetoond is op pag. 73 n.l. 1777 om water van 2500° te verkrijgen en 3482 als latente ontledingswarmte bij die temperatuur, zoodat 1 gr. H_2 O van 0° 4269 w. e. minder bevat, dan 1 gr. (H_2 + O) van 2500°.

»En effet, comme on ramène l'eau exactement à l'état où elle était au moment où la combinaison s'effectue, toute quantité de chaleur ajoutée à de l'eau portée à 2500°, et maintenue à une pression invariable, deviendra latente et cette température restera fixe; sans cela, il n'y aurait aucune raison pour que le thermomètre, au moment de la formation de l'eau, ne s'élevât jusqu'à 6820°[1]), température correspondant à l'emploi de 3833 calories, ce qui est contraire à l'expérience".

»Ce raisonnement n'est exacte qu'à la condition de maintenir invariable la pression du mélange d'hy-

---

[1]) Over die berekende temperatuur zie boven.

drogène et d'oxygène répandue dans l'eau déja formée. Car il ne faut pas oublier que l'origine de toute chaleur est ici la combinaison d'éléments qui échauffent eux-mêmes les produits de leur combustion. Lorsque les 3833 calories auront été ainsi absorbées par les éléments de 1 gramme de vapeur d'eau, la pression des gaz décomposés étant invariable et la température restant à 2500°, la décomposition de l'eau sera complète." Zoo even hebben wij er opgewezen dat deze hoeveelheid warmte-eenheden op verre na niet toereikende konde zijn, om water van 0° te brengen tot een geheel ontlede massa van 2500°.

»Cette température sera, comme on le voit, la même que la température de combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène" [1]).

»En somme, tous ces raisonnements se fondent sur ce que la transformation de la vapeur d'eau en un mélange d'oxygène et d'hydrogène est un veritable (?) changement d'état correspondant à une température fixe, et que cette température est la même quand on passe d'un état à un autre, dans quelque sens que se fasse le changement."

Het schijnt dat Deville onderscheid maakt tusschen »changement d'état" en »véritable changement d'état"

---

[1]) Je dois rappeler ici que dans le beau travail de M. M. Favre et Silbermann, il y a des preuves experimentales pour arriver à la démonstration de l'égalité entre les quantités de chaleur produites par la combinaison et dépensées par la décomposition des corps. Ici il s'agit de température.

en dat bij de laatste een vaste temperatuur moet heerschen. Er is anders moeielijk een reden voor te vinden, waarom er hier uitsluitend op gewezen wordt, dat de ontleding van waterdamp een »changement d'état" zou wezen, nadat in het vorige hoofdstuk *alle* verbindingen en stilzwijgend ook alle ontledingen, benevens de oplossingen, als changements d'état *gedéfinieerd* zijn.

Nogmaals de vergelijking tusschen verdamping en ontleding opvattende heet het:

»Pour être tout à fait rigoureux dans ces comparaisons, il faut définir bien clairement ce qu'on appelle le point fixe de condensation d'une vapeur ou d'ébullition d'un liquide. C'est d'autant plus nécessaire que les expériences récentes de M. Donny et de M. Dufour de Lausanne nous ont donné des idées toutes nouvelles sur l'ébullition."

Je suppose un cylindre indéfini athermane sans chaleur specifique, et rempli de vapeur d'eau à la pression de 760 m.m.. Dans ce cylindre se meut, sans frottement, un piston sans poids, athermane, et incapable de s'échauffer ou de se réfroidir. Si on introduit à l'origine, dans ce cylindre, un thermomètre de masse insensible, et loin de ce thermomètre un corps froid, de la glace par exemple, une partie de la vapeur se réduira à l'état liquide, et la pression ne variant pas, à cause de la mobilité du piston, le thermométre restera invariablement à la même température, tandis qu'une portion de la va-

peur se condensera sur la glace, la fondra et l'échauffera au degré indiqué par le thermomètre lui-même. Ce point de 100° ainsi déterminé sera le point fixe de condensation de la vapeur d'eau à 750 millimètres de pression. C'est toujours le point fixe de condensation qu'on determine par ces (?) procédés usités en physique. Ce point fixe sera également le point d'ébullition de l'eau; c'est la température minimum que possède la vapeur qui remplit l'espace à la pression de 760 millimétres. Cette température varie avec la pression et avec la nature du corps."

Malheureusement le phenomène relatif à la combinaison, pour être séverément analysé et rigoureusement conçu, exige encore quelques développements."

Men moet Deville toestemmen, dat, na al het gesprokene, waaruit hij zoo even nog besluit, dat de ontleding of verbinding »un véritable changement d'état" is, het ongelukkig is, dat er nog verdere ontwikkelingen noodig zijn, om ook hier een redeneering aangaande een vast ontledingspunt te kunnen houden, analoog met de zooeven gemelde aangaande een vast kookpunt. Deville was hier zeker op het punt om het onjuiste in zijne voorstelling te ontdekken. Volgens onze vergelijking tusschen verdamping en ontleding, zou men hier de volgende analoge redeneering kunnen houden. Veronderstel, dat men in den zoo even beschreven cilinder, in plaats van waterdamp onder 760 m.m. druk, een mengsel van $H_2 + O$ van 2500° en onder 760 m.m. druk heeft. In-

dien men nu in den cilinder een thermometer brengt en ver van dezen thermometer een koud lichaam, b. v. ijs, zoo zal een deel van het mengsel zich verbinden tot water, en daar de druk niet verandert tengevolge van de bewegelijkheid van den stempel, zal de thermometer onveranderlijk op dezelfde temperatuur blijven, terwijl een deel van het mengsel het ijs zal doen smelten, en verhitten en zich zelf zal verbinden, totdat alles de temperatuur van den thermometer zelf zal hebben verkregen. Dit punt van 2500° aldus bepaald, zal het vaste verbindingspunt van $H_2 + O$ zijn onder een druk van 760 millimeters.

Bij Deville's manier van vergelijking tusschen condenseeren en verbinden, kon deze redeneering niet opgaan, omdat hij bij den damp, onder 760 m.m. druk en dus van 100° temperatuur, niet vergelijkt het mengsel $H_2 + O$ onder 760 m.m. druk en 2500° temperatuur, doch het mengsel onder 760 m.m. druk en van 0°, zoodat hij de buis zou moeten vullen met $H_2 + O$ van 0°, waarin alzoo niets zou gebeuren. Liet hij er een electrische vonk doorslaan, zoo zou de thermometer in het mengsel niet onveranderlijk blijven, doch in de eerste plaats stijgen. In plaats van het bezwaar, dat hij het ontledings- of verbindingspunt niet op analoge wijze kan bespreken met den hypothetischen cilinder, als hij gedaan heeft voor het kook- of condensatie-punt, uit den weg te ruimen, werpt hij een ander vraagstuk op. Hij

zegt: »J'ai bien fait voir qu'il y avait un point fixe de décomposition de l'eau ou de combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène" (dat zooeven echter niet kon worden aangeduid op dezelfde wijze als het vaste kook- en condensatie-punt), »mais je n'ai pas encore démontré à quelle pression correspond ce point de 2500° déterminé par l'expérience de la fusion de platine." Dezen druk heeft hij wel is waar niet aangetoond, doch bij *al* zijne redeneeringen hierboven stilzwijgend als 760 m.m. aangenomen. Zoo dit nu niet de druk is waarbij de verbinding of de ontleding plaats heeft, wat blijft er dan van al die gehouden redeneeringen over, waarbij Deville de analogie tusschen verdamping en ontleding trachtte te bewijzen, en waaraan de druk van 760 m.m. bij de ontleding ten grondslag lag?

Bij de berekening van zijn getal voor de latente ontledingswarmte wordt de ontleding verondersteld plaats te hebben bij 760 m.m. druk. (Zie pag. 50 en de noot op pag. 63.)

Bij zijn vergelijking der verdamping met de verbinding op pag. 64 aangehaald wordt dezelfde druk verondersteld. Eveneens bij de vergelijking van het kookpunt met het ontledingspunt op pag. 70 en op meer andere plaatsen. Op geen enkele plaats is tot nog toe van een anderen druk gesproken.

Deville gaat bij het volgende de spanning bespreken der gassen, die zich in een hydroxygeenvlam bevinden, waarin een temperatuur ontwikkeld wordt

6*

van 2500° door de verbinding van H_2 + O van 0°.

»Quand 1 gramme d'oxygène et d'hydrogène, mélangés à équivalents égaux, brûle, les gaz s'échauffent en s'empruntant à eux-mêmes la chaleur qu'ils développent; cette chaleur vient de la combinaison, par conséquent, une certaine quantité d'eau se forme. La flamme est-elle composée uniquement avec de l'eau chauffée à 2500°? Non: car, en puisant dans la flamme, par une artifice particulier, les gaz qui l'alimentent, on trouve que dans ses parties les plus chaudes, on peut toujours démontrer la présence de l'hydrogène et de l'oxygène non combinés. Quelle est donc la proportion de la vapeur d'eau dans les produits de la combustion à 2500°? et par suite, quelle est la tension des gaz non encore combinés (c'est ce que nous appellerons plus tard la tension de dissociation) dans la flamme du chalumeau? c'est ce qu'il est facile de déterminer, en faisant une observation préliminaire qui a quelque importance."

»Nous avons calculé la chaleur dépensée pour amener 1 gramme de vapeur d'eau (lees 1 gramme d'eau liquide) de 0° à 2500°, [1]) et nous avons trouvé 637 + (2500—100) × 0,476 = $1680^{cal.}$ (lees 1777)."

»Cherchant maintenant quelle est la quantité de chaleur nécessaire pour porter de 0° à 2500° un mélange d'hydrogène et d'oxygène, et supposant qu'ils

---

[1]) Wel te verstaan onder een druk van $760^{m.m.}$

ne se combinent pas, on trouve pour 1 gramme du mélange gazeux

$$2500 \times \left(\frac{3,34}{9} + \frac{0,217 \times 8}{9}\right) = 1650^{\text{cal.}}$$

Met de hier opgegeven getallen voor de spec. warmte van hydrogenium en oxygenium behoort het getal 1650 cal. te zijn 1410. Voor de spec. warmte van hydrogenium vind ik echter aangegeven 3,4090 waarmede men vindt 1430 cal.

Na de verbetering dezer ingeslopen fouten vervalt de volgende redeneering.

»Ces quantités de chaleur 1680 et 1650, (lees 1777 en 1430), sont égales à très peu près, ce qui veut dire que la chaleur spécifique moyenne de l'eau à ses divers états, entre 0° et 2500°, qui est 0,67, (lees 0,71) est sensiblement la même que la chaleur spécifique [1]) d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène ce qui n'est peut-être pas un simple hazard."

De volgende redeneering verliest om dezelfde reden hare juistheid.

»C'est cet accord singulier qui permet, sans autre calcul, de fixer d'une manière très rigoureuse la chaleur latente de combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène ou de décomposition de l'eau, en considérant la chaleur specifique du gaz en combustion comme étant invariable, quelle que soit sa compo-

---

[1]) Hiervoor hebben wij gevonden 0,57 (pag. 54).

sition réelle en eau et en gaz tonnant (mélange d'hydrogène et d'oxygène à équivalents égaux)."

Zoo deze opvatting juist geweest ware, zou daaruit volgen dat de door ons bepaalde latente ontledingswarmte niet met de temperatuur veranderde. Dat het door Deville daarvoor hierboven bepaalde getal zou gewijzigd worden blijkt in het vervolg niet.

»La quantité de chaleur qui accompagne la combinaison de 1 gramme du gaz tonnant est de 3833 calories, la quantité dépensée pour porter la flamme à 2500° est de 1680 calories; donc la quantité d'eau formée est

$$\frac{1680}{3833} = 0,44,$$

ou 44 centièmes de la masse totale.

La pression de l'eau dans la flamme du chalumeau est donc si on opère à la pression ordinaire, de

$$0,44 \times 760^{\text{m.m.}} \text{ ou } 334 \text{ millimètres,}$$

et la tension du gaz tonnant (tension de dissociation de la vapeur d'eau, voir plus loin) est de 426 millimètres."

Dat de hier verkregen getallen onjuist zijn behoeft geen verder betoog, omdat de onjuistheid der in rekening gebrachte reeds is aangetoond. Wij zullen zien of uit de volgende beschouwing van Deville de dissociatiespanning voor waterdamp is af te leiden.

»La formule qui donne d'une manière générale la proportion des corps combinés à leurs éléments dans un mélange dont la température est T, est

très-simple. Soient la chaleur spécifique de la combinaison, c' et c'' la chaleur specifique des éléments dont les équivalents sont **a** et **b**; on a, s'il s'agit d'un gaz résultant de la combinaison simple de deux gaz l'équation suivante, dans laquelle est le rapport du poids des gaz combinés à la masse totale prise pour unité. Q étant la quantité de chaleur produite par la combinaison de l'unité de poids,

$$\left\{ cx + \frac{ac' + bc''}{a + b} (1 - x) \right\} T = Qx,$$

d'où l'on tire x et, si les gaz sont à la pression de 760$^{m.m.}$ qui représente la tension de dissociation correspondant à la température T."

Als voorbeeld zullen wij hier de spanning der gassen berekenen in de vlam, die ontstaat door H + Cl van 0° onder een druk van 760$^{m.m.}$ te doen verbinden, waarin volgens Deville de temperatuur T 1400° zou zijn. Daarvoor zal men hebben

$$c = 0{,}1852$$
$$c' = 3{,}4090$$
$$c'' = 0{,}1210$$
$$a = 1$$
$$b = 35{,}5$$
$$T = 1400$$
$$Q = 652$$

zoodat de vergelijking wordt

$$\left\{ 0{,}1852x + \frac{3{,}4090 + 35{,}5 \times 0{,}1210}{36{,}5} (1 - x \right\} T = 652x$$

Hieruit x berekenende vindt men x = 0,426 gr. als

de gewichtshoeveelheid van het mengsel H + Cl, die zich verbinden moet om de vlam tot 1400° te brengen. Eene hoeveelheid 1 – 0,426 = 0,474 van het mengsel H + Cl zal dus onverbonden in de vlam aanwezig zijn. De spanning van het zoutzuur zal zijn:

$$760^{m.m.} \times 0{,}426 = 324^{m.m.}$$

die van het onverbonden mengsel

$$760 \times 0{,}574 = 436^{m.m.}$$

samen een spanning uitmakende van $760^{m.m.}$.

Dit laatste getal nu wil Deville als de dissociatie-spanning van zoutzuurgas bij 1400° bestempelen. Hij meent dat zoo men zoutzuurgas onder een druk van 760 m.m. gaat verhitten tot 1400°, er bij deze temperatuur zooveel van het zoutzuur ontleed worden zal, tot dat de spanning van het ontlede gedeelte H + Cl 436 m.m. zal bedragen en het onontlede zoutzuur onder een druk van 384 m.m. aanwezig zal zijn. Verder zou bij deze temperatuur de ontleding niet kunnen gaan.

Mag men deze conclusie echter trekken uit de zooeven berekende samenstelling der chloorwaterstofvlam? Volgens onze meening niet.

Hierboven hebben wij gezien dat de ontledings- of verbindings-temperatuur voor water of het mengsel der bestanddeelen slechts door de proef kon worden gevonden, en niet afhankelijk mocht gesteld worden van de zoogenaamde berekende temperatuur der vlam, daar deze door een geheel willekeurig getal werd uitge-

drukt, dat veranderde al naarmate het berekend werd voor verschillende temperaturen van het hydroxygeenmengsel vóór de verbinding (zie pag: 60).

Zoo ook is hier de samenstelling en de druk der gassen in de chloor-waterstofvlam berekend voor dat enkele geval, waar bij het mengsel H + Cl vóór de verbinding een temperatuur van 0^0 had.

Zoo men nu van een andere temperatuur bij het mengsel H + Cl uitgaat, zal men steeds weer een andere samenstelling vinden voor de chloorwaterstofvlam bij 1400°, dus eveneens komen tot eene andere dissociatiespanning van het zoutzuurgas bij 1400°.

Evenmin als wij hierboven de ontledingstemperatuur afhankelijk konden stellen van de latente ontledingswarmte bij 0°, evenmin kunnen wij ook hier de dissociatiespanning afhankelijk stellen van de latente ontledingswarmte bij 0°, omdat deze getallen als uitgangspunten om geen enkele reden den voorrang verdienen boven die welke voor andere beginstemperaturen kunnen worden bepaald. Iedere berekening dus voor de samenstelling der vlam kan slechts gelden voor dat geval, waarbij de temperatuur der verbindings-bestanddeelen vóór de verbinding is bepaald.

Kan nu even gemakkelijk als wij zooeven de samenstelling der chloor-waterstof vlam hebben berekend, die der hydroxygeenvlam worden gevonden voor een bepaald geval?

Wij zullen zien hoe Deville het doet.

»S'il s'agit d'une vapeur condensable résultant de la combinaison de deux gaz la même formule sera applicable, à la condition qu'on comptera les températures T à partir du point de condensation de cette vapeur, ou du point d'ébullition du liquide à la pression de 760 m.m. et qu'on retranchera de la quantité de chaleur Q de combinaison le nombre de calories nécessaires pour amener le liquide de 0° à l'état de vapeur à la pression considérée. Ainsi pour la vapeur d'eau, la formule sera, la temperature étant de 2500°,

$$[0,475\ x + 0,66\ (1 - x)]\ 2500 = (3833 - 637)\ x.$$

»On tire de cette équation $x = 0,45$, nombre très-peu différent de 0,44 obtenu en observant qu'entre 0° et 2500°, la chaleur spécifique moyenne de l'eau est sensiblement la même que la chaleur spécifique moyenne d'un mélange à équivalents égaux d'hydrogène et d'oxygène."

Dat de hier gevonden waarde van x, evenmin als de hierboven gevondene, juist is behoeft verder geen betoog, daar hier evenzeer een foutief berekeningselement gebezigd wordt. De spec. warmte voor 1 gr. $H_2 + O$ is niet 0,66 maar 0,57 (zie pag. 54). Bovendien moest de term 0, 475 x niet met 2500 maar met 2400 vermenigvuldigd zijn geworden, omdat de spec. warmte des waterdamps eerst boven 100° in rekening komt.

Deze verbeteringen aanbrengende zou men hebben $0,475\ x \times 2400 + 0,572\ (1 - x)\ 2500 = (3833 - 637)\ x$, waaruit men x berekenende vindt

$$x = 0{,}41.$$

Volgens deze berekening zal dus de gewichtseenheid van het mengsel der vlambestanddeelen bevatten 0,41 gewichtsdln. waterdamp en 0,59 gewichtsdln. onverbonden $H_2 + O$; waaruit men de spanning der gassen in de vlam zal kunnen afleiden.

Bij deze berekening zal men zich twee gevallen kunnen voorstellen:

1°. dat het onder den druk van 760 m.m. in de vlam gebracht mengsel bij de verbinding hetzelfde volumen blijft innemen, zoodat alleen de totaalspanning van het mengsel verandert.

2°. dat het in de vlam gebracht mengsel zijn volumen verandert, terwijl de totaalspanning gelijk blijft.

Voor het eerste geval vinden wij de afzonderlijke spanningen der vlambestanddeelen voor de volumeneenheid aldus:

Eén gewichtseenheid $H_2 + O$ gelijk één volumeneenheid heeft een spanning = 760 m.m., alzoo 0,59 gewichtseenheden, tot één volumen gebracht, een spanning = 0.59 × 760 m.m. = 448 m.m..

Eén gewichtseenheid $H_2 + O$, gelijk 1 volumeneenheid, heeft vóór de verbinding een spanning van 760 m.m.. Deze gewichtseenheid $H_2 + O$ overgaande tot H_2O en tot de eenheid van volumen gebracht, heeft een spanning van $2/3 \times 760 = 507$ m.m., zoodat 0,41 gewichtsdln. H_2O tot de eenheid van vol. gebracht, een spanning hebben 0,41 × 507 m.m. = 208 m.m..

De totaalspanning in de vlam zou alzoo zijn voor

0,59	gew.dln.	= 1	vol.	$H_2 + O$	= 448 m.m.
0,41	»	»	»	H_2O	= 208 m.m.
				zamen	= 656 m.m.

De dissociatiespanning voor waterdamp vindt men dus hier als 448 m.m..

Of nu de totaalspanning der bestanddeelen in de hydroxygeenvlam, die door een mengsel $H_2 + O$ onder 760 m.m. druk gefourneerd wordt, werkelijk de hier gevondene is, of dat die 760 m.m. bedraagt, of een daar tusschen liggende kan zijn, zal men »a priori" moeielijk kunnen beslissen.

Nemen wij volgens ons tweede geval aan, dat de totaalspanning der vlambestanddeelen 760 m.m. is, zoo zullen wij de afzonderlijke spanningen der bestanddeelen uit de procentische samenstelling kunnen afleiden.

Stellen wij de gewichtsverhouding van den waterdamp en het onverbonden mengsel als p en p', de volumenverhouding dezer gewichten bij gelijken druk als v en v', en hunne densiteiten als d en d',

$$\text{dan is } v = \frac{p}{d}, \quad v' = \frac{p'}{d'}.$$

Zoo nu deze volumina v en v' onder 760 m.m., gebracht worden tot het volumen v + v', zoo vindt men dat hun respectieve spanningen h en h' zullen zijn

$$v + v' : v = 760 : h$$
$$v + v' : v' = 760 : h'$$

$$\text{waaruit } h = 760 \times \frac{v}{v + v'}$$

$$\text{en } h' = 760 \times \frac{v'}{v + v'}$$

$$h = 760 \times \frac{\frac{p}{d}}{\frac{p}{d} + \frac{p'}{d'}};$$

de formule waarmee Deville in zijn antikritiek de spanning van den waterdamp in de vlam berekent [1]); welke formule voor $d' = \frac{2}{3}\ d$ wordt

$$h = 760 \times \frac{2\ p}{2\ p + 3\ p'};$$

voor h' vindt men

$$h' = 760 \times \frac{\frac{p'}{d'}}{\frac{p}{d} + \frac{p'}{d'}};$$

$d = \frac{3}{2}\ d'$ substitueerende, wordt

$$h' = 760 \times \frac{p'}{\frac{2}{3}\ p + p'};$$

de formule waarmee Schroeder van der Kolk in zijne kritiek de dissociatiespanning berekent. Deze onder den vorm

$$h' = 76 \times \frac{3\ p'}{2\ p + 3\ p'}$$

brengende ziet men dat h + h' is gelijk 760 $^{m.m.}$ Zoo wij in deze formules de waarden van p en p', hierboven

[1]) In de »*Leçons sur la dissociation*" was door Deville verzuimd om de verandering van densiteit bij de verbinding in rekening te brengen, welke fout later door hem is hersteld.

gevonden, plaatsen, zullen wij voor de spanning h van den waterdamp vinden h = 241 m.m., en voor de spanning van het mengsel $H^2 + O$, h' = 519 m.m.

Strikt genomen kunnen deze beide berekeningen der spanningen van de vlambestanddeelen slechts benaderend zijn. In beide gevallen toch gaat men uit van de procentische samenstelling der vlam, en deze is hier boven gevonden in de veronderstelling dat de waterdamp in de vlam aanwezig zou zijn met een spanning van 760m.m., zoodat deze samenstelling geen absoluut juist element is voor de berekening der ware spanning.

Om uit deze berekende spanning der vlambestanddeelen te besluiten, dat bij 2500° de dissociatiespanning van waterdamp gelijk 519m.m. zou zijn, dat met andere woorden waterdamp tot 2500° verhit wordende zich hierbij zoover ontleden zou, dat de spanning der ontledingsproducten 519m.m. zou wezen, en de hiermee gemengde onontleedbare waterdamp 241m.m. zou bedragen, komt ons hier, evenals bij de berekende dissociatiespanning van zoutzuur, als ongewettigd voor. De spanning in de vlam wordt afgeleid uit de procentische samenstelling.

Deze nu is berekend voor een bepaalde temperatuur van het zich verbindend mengsel, zoodat men voor elke andere temperatuur vóór de verbinding eene andere dissociatiespanning der vlam en bij gevolg een andere samenstelling zal vinden.

De dissociatiespanning wordt hier dus evenals bij

het zoutzuurgas uitgedrukt door een geheel willekeurig berekend getal. Wij kunnen daarom niet als bewezen aannemen waar Deville bij zijne vergelijking zegt:

»Si je continue ma comparaison entre les phénomènes de combinaison et de condensation, je dirai que la température fixe de combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, à la pression de 519 m.m. [1]) de mercure, est de 2500°, de même que le point fixe de condensation ou point de rosée de la vapeur d'eau est de 89°,7 à la pression de 519 millimètres. L'on sait d'ailleurs que ce point de rosée est toujours le même, que la vapeur soit seule dans un espace clos, ou mélangée avec de l'air, ou tout autre gaz qui ne reagisse pas sur elle, pourvu que sa tension soit de 519 millimètres. Dans la flamme à 2500°, le gaz tonnant est melangé avec de la vapeur d'eau, sa pression est 425 millimètres, la tension totale étant 760 millimètres."

Bij de ontleding van waterdamp bij 2500° is de spanning van 519 millimeters op geheel willekeurige wijze *berekend*, wijl de spanning des waterdamps bij 89°,7 *proefondervindelijk* is bepaald. Na eene opmerking over de benaming latente warmte, dat deze niet in letterlijken zin moet worden opgevat, maar

---

[1]) De foutieve getallen zijn hier door juister berekende vervangen.

moet worden beschouwd als energie, gaat de schrijver over tot een volgend hoofdstuk.

In het begin hiervan deelt hij kortelijks de conclusie mee, waartoe hij volgens zijne, door ons uitvoerig behandelde, beschouwingen meent gerechtigd te zijn. Wij zullen deze conclusies hier aanhalen en daarop nagaan in hoeverre deze met onze inzichten overeen te brengen zijn. Eenmaal de verdeeling in hoofdstukken van Deville gevolgd hebbende zullen wij dat hier blijven doen.

HOOFDSTUK III.

Dit hoofdstuk draagt den titel »De la Dissociation", en doet nader zien wat Deville onder deze uitdrukking verstaan wil hebben; verder bevat het de beschrijving der proeven die aan Deville's beschouwingen ten grondslag liggen. Wat eene uitvoerige beoordeeling van deze aanbelangt, zoo moet ik verwijzen naar de kritiek van van der Kolk. Het begin van het hoofdstuk laat ik hier volgen.

»Dans tous les phénomènes que nous viennent d'analyser nous avons toujours supposé invariables et la pression et la température des gaz qui se combinent ou des vapeurs qui se condensent. Si nous continuons ces études, nous verrons encore se rapprocher d'une manière plus intime les faits qui se produisent lorsqu'on fait varier les conditions physiques dont dépendent ces phénomènes."

»Je suppose qu'on remplisse de vapeur d'eau à 100° et 760 m.m. de pression un espace clos qu'on

7

refroidisse progressivement, on sait que la vapeur ne perdra pas brusquement l'état gazeux et par conséquent toute sa chaleur latente, mais que sa tension diminuera peu à peu au fur et à mesure de la condensation sans devenir jamais absolument nulle, du moins aux températures les plus basses que nous puissions manier avec quelque facilité. A chacune de ces pressions correspondra une température fixe de condensation, température maximum à laquelle, pour une pression donnée de la vapeur, la rosée se déposera sur un corps, c'est le point de rosée. Le point de rosée est identique au point d'ébullition: car on détermine ce dernier en introduisant un thermomètre dans la vapeur et non dans le liquide qui la fournit.

»Mais supposons qu'avec une atmosphère indéfinie formée par l'air ou un gaz qui n'exercera sur l'eau aucune action chimique, nous maintenions dans la vase contenant de l'eau condensée et la vapeur une pression constante de 760 m.m. au fur et à mesure que nous abaisserons la température, il se condensera de la vapeur, et sa pression ira en diminuant jusqu'à devenir à peu près nulle. A chaque tension de cette vapeur correspond un point de rosée ou température fixe de condensation.

C'est la loi qui régit la condensation des vapeurs ou le phénomène inverse l'évaporation des liquides. C'est aussi la loi qui régit la combinaison des gaz et leur décomposition.

Si dans tous les faits qui viennent d'être exposés nous remplaçons le mot condensation par le mot combinaison, le mot ébullition par le mot décomposition; si au lieu de parler d'un liquide qui donne des vapeurs, on parle d'un corps composé qui se résout en ses éléments, si on fait intervenir la chaleur latente de décomposition au lieu de la chaleur latente des vapeurs on voit *que tout est absolument parallèle dans les phénomènes* qu'on attribue aujourd'hui à l'affinité et à la cohésion. La nomenclature reste la même, seulement il faut trouver un mot qui dans les phénomènes de la transformation partielle d'un corps composé en ses éléments, corresponde à l'évaporation ou transformation partielle d'un liquide en vapeur.

C'est le mot dissociation que j'ai proposé depuis longtemps et que je vous propose encore aujourd'hui d'adopter pour exprimer le fait correspondant à ce que nous appelons évaporation. Dans la décomposition partielle d'un corps, la tension de dissociation nous permettra d'estimer la proportion des éléments séparés au milieu d'une masse gazeuse dont une partie restera encore combinée.

Dans la combinaison imparfaite, la tension de dissociation représentera également la proportion des éléments non encore combinés aux éléments déja réunis. A la même pression, ces deux tensions seront exprimées par le même nombre comme le point de rosée d'une vapeur et le point d'ébullition du liquide qui

la fournit. C'est pour cela que j'ai pu dans le chapitre précédent assigner à la vapeur d'eau une tension de dissociation égale à 519 millimètres correspondant à la température de 2500°".

Is het gewettigd om uit de voorafgaande beschouwingen af te leiden dat *dezelfde wet, die de condensatie van dampen en de verdamping van vloeistoffen beheerscht, tevens geldt voor de verbinding van gassen en voor hun ontleding?*

Wij kunnen deze wet aldus uitdrukken: »*de dampspanning van een vloeistof verandert met de temperatuur*," waaruit volgt, *dat het kook- of condensatiepunt verandert met den druk.*

Tot de aanname dezer zelfde wet met al hare consequentie's voor de verbinding en ontleding *op grond* der gehouden beschouwingen, achten wij ons om de volgende reden niet gerechtigd.

In het eerste hoofdstuk gaat Deville de verbinding en ontleding benevens de oplossing definieeren als »changements d'état," zonder aan te toonen dat er overeenkomst bestaat tusschen deze processen en die, welke algemeen als »changements d'état" bekend zijn. In het tweede hoofdstuk besluit hij uit den gelijken naam van »changements d'état" voor verbinding en ontleding en voor condenseeren en verdampen tot een *volkomen* analogie tusschen deze processen; waarom deze analogie voor ons hier geen hoogere waarde kan hebben, dan een bloote hypothese.

Tot steun dezer hypothese wordt door Deville

aangevoerd het optreden van warmte bij verbinding en condensatie, waaruit hij besluit tot de identiteit der oorzaken voor verbinding en condensatie; volgens onze beschouwing was deze gevolgtrekking niet gerechtvaardigd.

Waar Deville zijn eens aangenomen analogie volhoudt en de latente ontledingswarmte gaat bepalen analoog met de latente verdampingswarmte van vloeistoffen, zien wij, dat hij tot een getal komt, 't welk geenszins met dat voor de latente verdampingswarmte analoog en willekeurig berekend is.

Het gevolg hiervan was, dat zijne vergelijkingen tusschen verdamping en ontleding, condenseeren en verbinden steeds, waar de latente ontledingswarmte in 't spel kwam, niet zuiver werden gesteld en dus haar bewijskracht verloren.

Tevens was hiervan het gevolg, dat Deville in zijne waarneming dat de temperatuur der vlam lag beneden de berekende, een bewijs zag voor het bestaan van latente ontledingswarmte en voor de analogie tusschen verdamping en ontleding, die hij meende dat niet bestaan kon, zoo de vlamtemperatuur met de berekende samenviel.

Eveneens was hiervan het gevolg, dat het aantal warmte-eenheden, die bij hooge temperatuur noodig zijn om de gewichtseenheid van een stof te ontleden, door Deville veel te laag werd geschat.

Wij hebben in navolging van Deville de samenstelling eener vlam berekend, waarvan de tem-

100799

peratuur, benevens die van het gasmengsel vóor de verbinding en de verbindingswarmte van het gasmengsel bekend waren. Deze berekende samenstelling heeft Deville gebezigd om de zoogenaamde dissociatiespanning (tension de dissociation), analoog met de dampspanning voor vloeistoffen te berekenen. Wij echter hebben aangetoond, dat de berekende samenstelling der vlam geen juist berekeningselement voor de dissociatiespanning is, omdat deze niet afhankelijk kan gesteld worden van de temperatuur van een te verbinden mengsel. Het door Deville berekende getal voor de dissociatiespanning is dus willekeurig en kan niet op eene lijn gesteld worden met de dampspanning eener vloeistof, die proefondervindelijk wordt bepaald.

Wij kunnen alzoo uit de door Deville gehouden redeneering niet besluiten »*que tout est absolument parallèle dans les phénomènes qu'on attribue aujourd'hui à l'affinité et à la cohésion.*"

Hieruit mag men echter niet de gevolgtrekking maken, dat wij zouden meenen bewezen te hebben, dat er geen analogie bestaan *kan* tusschen verbinding en condensatie, ontleding en verdamping. Uit ons betoog, dat de latente ontledingswarmte, door Deville bepaald, niet analoog is met de latente verdampingswarmte, hebben wij niet afgeleid, dat er van geen latente ontledingswarmte sprake kon zijn; wij hebben integendeel aangetoond wat men onder de latente ontledingswarmte verstaan moet, zoo men bij de

ontleding deze uitdrukking gebruiken wil. Evenmin volgt uit onze bewering dat de getallen van Deville voor de dissociatiespanning niet analoog zijn met die voor de dampspanning van vloeistoffen, dat er geen dissociatiespanning analoog met de dampspanning bestaan kan.

Volgt echter het bestaan van deze uit de dissociatieproeven van Deville?

In geen enkel geval wordt door Deville die spanning rechtstreeks door de proef bepaald, zooals geschiedt bij de bepaling der dampspanning. Zoo er echter een dissociatiespanning analoog met de dampspanning bestaat, die evenals deze met de temperatuur varieert, zoo volgt daaruit dat het ontledings- of verbindingspunt afhankelijk is van den druk.

Dat onder verschillenden druk de ontledingstemperatuur verschillend zou zijn, wordt niet bewezen door de proef, waarbij de temperatuur der hydroxygeenvlam bepaald is als 2500° [1]) onder een totaal druk van 760$^{m.m.}$. Daartoe zou men proefondervin-

---

[1]) Deze temperatuur is gevonden door gesmolten platina, dat geacht werd de temperatuur te hebben van de vlam, te gieten in koud water en uit de verhooging der temperatuur hiervan de oorspronkelijke temperatuur van het platina af te leiden. Bij het gieten van het gesmolten platina in het koude water, heeft ontleding van waterdamp plaats, zoodat de daarvoor verbruikte warmte mede in rekening moest worden gebracht, hetgeen Deville in zijn antikritiek verklaart gedaan te hebben. Zoo hij daarbij echter zijn gevonden getal voor de latente ontledingswarmte gebezigd heeft, is deze factor in de berekening te klein genomen.

delijk moeten aantoonen, dat deze vlamtemperatuur, die volgens de theorie bij af- of toename des druks aanmerkelijk lager of hooger zou liggen, deze verandering bij verschillenden druk werkelijk ondergaat.

Door de proeven van Deville wordt bewezen, dat er ontleding van eene gasvormige samengestelde stof onder omstandigheden bij die proeven aanwezig kan plaats hebben *beneden* de temperatuur, die door verbinding der bestanddeelen ontstaan kan.

Uit deze proeven blijkt echter niet in hoeverre de ontleding mag worden toegeschreven aan de temperatuur *alleen*, en blijft het de vraag in hoever deze afhankelijk kan zijn van de natuur der poreuze buizen of van het gloeiende platina. Dat bij de proeven, waar een tamelijk snelle stroom van het te ontleden gas door verhitte buizen wordt gevoerd, de ontleding slechts gedeeltelijk is, mag niet worden aangenomen als een bewijs, dat deze ontleding voor de aanwezige temperatuur gedeeltelijk moet zijn.

Ten eersten is de vraag of het doorstroomend gas in zijn geheel de temperatuur van de buis erlangt. Ten tweeden of dit aannemende de tijd van doorstrooming lang genoeg is om de latente ontledingswarmte aan de gansche massa te leveren. Men bedenke dat Deville hiervoor veel te weinig gerekend heeft, en dat deze ontledingswarmte volgens onze in hoofdstuk II gehouden beschouwing een belangrijke factor moet zijn. Ten derden blijft het de vraag in hoever er eene recombinatie heeft plaats gehad.

In geen geval kan dus uit deze proeven een *getal* voor de dissociatiespanning worden afgeleid.

In zijn antikritiek [1]) haalt Deville, als een onomstootelijk bewijs voor de dissociatiespanning bij verschillende temperaturen, de resultaten aan van de proeven van Wurtz [2]) aangaande de abnormale densiteit van de amyleenbroomhydraat-dampen bij hoogere temperaturen. Wij zullen ten slotte deze proeven hier nog nagaan om te zien in hoever daardoor het bewijs voor de dissociatie werkelijk geleverd is en in hoeverre de berekening der dissociatiespanning hiermee op juistheid aanspraak mag maken.

Deville redeneert aldus:

»Le bromhydrate d'amylène C^{10} H^{10}, Br H [3]) représente 4 volumes comme le chlorhydrate correspondant. Sa densité de vapeur reste constante depuis son point d'ébullition jusqu' à 153 degrés. Mais à partir de ce point il se dissocie, c'est à dire que sa décomposition devient partielle à une température donnée, et successive quand la temperature s'accroit progressivement.

Soient D la densité de vapeur du bromhydrate d'amylène, entre 113 et 153 degrés; d la moyenne entre la densité de l'acide bromhydrique et celle de l'amylène; Δ les densités régulièrement décroissantes du bromhydrate d'amylène depuis 153 jusqu'à 360

[1]) Compt. Rend. 1867 pag. 66.
[2]) Compt. Rend. 1865 pag. 728.
[3]) C = 6.

degrés, telles qu'elles ont été déterminées par M. Wurtz; on a pour q la masse gazeuse dissociée dans les mélanges divers

$$q = \frac{D - \Delta}{D - d} = \frac{5.23 - \Delta}{5.23 - 2.62} = \frac{5.23 - \Delta}{2.61}.$$

Q étant la tension de dissociation des gaz, on a pour sa valeur, comme içi D = 2 d,

$$Q = 760 \frac{\frac{q}{d}}{\frac{q}{d} + \frac{1 - q}{D}} = 760 \frac{2q}{q + 1}.$$

On obtient ainsi les nombres suivants pour les tensions maximum Q de dissociation du bromhydrate d'amylène aux températures t:

t	Δ	q	Q
185°.5	5.12	0.04	59 m.m
193.2	4.84	0.180	100
195.5	4.66	0.218	231
205.2	4.39	0.322	298
215.0	4.12	0.425	350
236.5	3.83	0.537	406
305.3	3.19	0.781	467
314.0	2.98	0.858	479
360.0	2.62	1.000	760

On a ici l'exemple d'un corps pour lequel on peut obtenir la tension maximum de dissociation correspondant à chaque température et la température de décomposition totale.

Hierop laat ik volgen de lijst der densiteiten door Wurtz gevonden voor amyleenbroomhydraat voor de verschillende temperaturen van 185°.5 af, waaruit blijken kan hoe Deville slechts die bepalingen aanhaalt, die voor zijne beschouwingen het best passen, en die weglaat, welke daarmee in strijd zijn. Bij deze lijst voeg ik een kolom voor de dissociastiespanningen, zooals ze volgens mijn meening zouden berekend moeten zijn. Straks zal ik aangeven hoe.

Températures (corrigées)	Densités de Vapeur	Dissociatie-spanning.
185°.5	5.12	30.4 m.m.
193.2	4.84	136.8
195.5	4.66	165.6
205.2	4.39	244.7
215	4.12	323.0
*225	4.69 3.68 } 4.18 moyenne	157.3 451.4 } 305.5
236.5	3.83	408.1
*248	3.30	561.6
*262.5	3.09	623.2
*272	3.11	617.1
*295	3.19	593.5
305.3	3.19	593.5
314	2.98	652.0
*319.2	2.88	684.0
360	2.61 [1])	760.0
	chiffre théorique=2.62	

*) Voor de temperaturen die met een sterretje geteekend zijn heeft Deville de dissociatiespanning niet berekend.

[1]) *Dans la dernière* expérience, qui a été faite dans la vapeur-

De densiteiten Δ van amyleenbroomhydraat bij verschillende temperaturen zijn door Wurtz bepaald geworden volgens de methode Dumas. Met deze waarden voor Δ en met D en d', die de densiteiten uitdrukken van amyleenbroomhydraat en van een mengsel amyleen en broomwaterstof in verhouding hunner atoomgewichten, berekent Deville de dissociatiespanning; doch op een wijze waarmee wij niet kunnen instemmen. De vraag die hier gesteld wordt is deze:

Een ballon is bij een zekere temperatuur en onder 760 m.m. druk gevuld met een mengsel van gassen, waarvan de densiteit is Δ. Zoo nu de densiteiten der bestanddeelen van het mengsel zijn d en D zoo vraagt men de partiaalspanningen h en h' van deze bestanddeelen in den ballon.

De volumeneenheid V is hier het volumen van den ballon, waarmee de densiteiten Δ gevonden zijn. De volumina v en v' der gasbestanddeelen onder 760 m.m. vinden wij dus als volgt:

$$v\,d \times v'\,D = V\,\Delta$$

Hierbij is $v + v' = V = 1$ en $v' = 1 - v$,

zoodat $v\,d + (1 - v)\,D = \Delta$, waaruit

$$v = \frac{D - \Delta}{D - d}$$

$$v' = 1 - v.$$

de mercure, il est resté dans le ballon, dont la capacité était de 257cc., 5cc.8 de gas bromhydrique à 8 dégrés et à la pression de 0,m755.

Hierbij drukken alzoo v en v' de volumenverhoudingen uit der bestanddeelen van het mengsel met de densiteiten d en D en onder een druk van 760 m.m. Deze volumina v en v' nemen in den ballon een volumen in van $V = 1$, waardoor hun spanning niet is 760 m.m., maar wordt

$$v : V = h : 760$$

$$h = v \times 760$$

en $h' = (1 - v) \times 760$, samen een totaalspanning gevende van 760 m.m.. Deville heeft, evenals wij hier v gevonden hebben, zijne waarde voor q bepaald, doch meende, dat hij daarbij de procentische samenstelling van het mengsel in den ballon verkreeg.

In deze meening berekende hij de spanning van het mengsel amyleen en broomwaterstof in den ballon met dezelfde formule, die hij gebezigd had voor de berekening der spanning des waterdamps uit de procentische gewichtssamenstelling in de vlam. (zie pag. 91). De densiteiten der gassen, die reeds eenmaal ter bepaling der procentische volumensamenstelling (niet der gewichtssamenstelling) in berekening waren gekomen, werden dus ten onrechte nogmaals in berekening gebracht.

Onze opgave van de dissociatiespanning, uit de densiteit van het mengsel afgeleid, wijkt dus van die van Deville af.

Uit de onjuiste bepaling der getallen voor de dissociatiespanning uit de resultaten van Wurtz door

Deville, volgt niet dat daaruit geen juiste getallen zouden zijn af te leiden. Nochthans ben ik met Schroeder van der Kolk van meening, dat de proeven van Wurtz geen evident *bewijs* leveren, voor de dissociatietheorie, zooals Deville dat meent.

Deze proeven besprekende zegt van der Kolk. »Das directe Resultat der Versuche lässt sich auch hier nicht bezweifeln. Es handelt sich jetzt um die Erklärung. Es kan bei diesen Versuchen, wo die Dichtigkeit nach der Dumas'chen Methode bestimmt wird, das Gas nur eine bestimmte Zeit der Wärmequelle exponirt sein, da das Gefäss zugeschmolzen wird, sobald die Ausströmung unmerklich wird, und die weitere Erwärmung selbstverständlich nichts am Gewichte ändert. Da nun für diese Zerlegung nicht nur eine bestimmte Temperatur, sondern auch eine bestimmte Wärmemenge erforderlich ist, hängt die gefundene Dichtigkeit direct zusammen mit der Wärmemenge, welche innerhalb der Zeit bis zur Zuschmelzung durch die Wände des Gefässes nach innen dringt ...... Je höher die Temperatur der Umgebung, desto mehr Wärme wird durch die Wände nach innen dringen, und in desto grösserem Maasse muss in einer bestimmten Zeit Zerlegung stattfinden." Aangezien er ten opzichte van de warmte-hoeveelheid, die in de tijdseenheid aan den ballon wordt afgestaan, noch aangaande de hoeveelheid, die bij de ontleding van amyleenbroomhydraat wordt opgenomen (de latente ontledingswarmte); iets bekend is, kan men *à priori*

niet besluiten in hoeverre de verschillende densiteiten door Wurtz gevonden, verklaard kunnen worden uit den duur der verhitting van het gasmengsel en uit de intensiteit der warmtelevering bij verschillende temperaturen in dezelfde tijdseenheid. Dat de duur der verhitting van grooten invloed is blijkt uit de bepalingen van Δ bij 225°, die door Deville niet werden meegedeeld. Van der Kolk wijst hierop met de volgende woorden. »Es würden bei 225° zwei Versuche angestellt, vom ersten Versuch sagt er (Wurtz): *la Vapeur a été portée rapidement à* 225°. Da fand er 4,68; dann würde der Versuch wiederholt und das Gefäss während 10 Minuten auf diese Temperatur erhalten; da war die Dichtigkeit 3,68. Indem die Gränzen der Dichtigkeit 5,24 und 2,61 sind, hat also der Umstand, dass man das Gefäss noch keine 10 Minuten der Wärmequelle überliess eine Differenz der Dichtigkeit veranlasst = 1, d. i. 38 Proc. der ganzen Wirkung. Man fragt zich natürlich, ob bei fortgesetztem Erhitzen nicht noch eine grössere Menge zerlegt sein würde; freilich war diess mit diesen Apparaten wahrscheinlich nicht möglich, da man bei fast unmerklicher Ausströmung eine Diffüsion des Gases mit atmospherischer Luft zu fürchten hatte. Man vergleiche nun die so erhaltenen Zahlen mit den übrigen Bestimmungen" (zie onze lijst op pag. 105).

»Man findet also bei 225° einmal eine Zerlegung, welche geringer war als bei 195°.5, das andere Mal eine viel stärkere als bei 236°,5. — Berechnet man

mittelst Interpolation die Dichtigkeit bei 225°, so findet man $\frac{4,12 + 3,83}{2} = 3,97$, und also einen Werth, welche die Zweite von Wurtz erhaltene um 0,29 übertrifft. Es würden also die übrigen Bestimmungen bei länger fortgesetzter Erhitzung wohl einen geringeren Werth ergeben haben."

Dat de duur der verhitting van den ballon op de densiteit $\triangle$ van grooten invloed is, wordt hier door de proef ontegenzeggelijk bewezen. Dat de intensiteit der warmtelevering in de tijdseenheid eveneens van invloed is, bewijst onzes inziens de volgende opmerking van Wurtz. »Es bemerkt Wurtz, dass die Zerlegung unter 185° langsam fortschreitet, sodann an Geschwindigkeit zunimmt, um zwischen 248° und 360° wieder abzunehmen. Das Gas kann die zur Zerlegung erforderliche Wärme auf drei Arten erhalten, mittelst Wärmestralung, mittelst Zuleitung von erhitzten Gastheilchen und mittelst Leitung durch die Wände, welche die anliegenden Theilchen direct erhitzen. Die letzte Art scheint mir wol die bedeutendste." Ongetwijfeld moet dit zoo zijn. Wanneer de latente ontledingswarmte aan een gasmolecul moest geleverd worden bij geleiding door de omringende gasmoleculen, zoo zou de ontleding wegens de grootte der latente ontledingswarmte ten opzichte van de spec. warmte der gassen slechts uiterst langzaam plaats kunnen hebben.

»Es steigt nun einerzeits die Menge der durchge-

leiteten Wärme mit der Temperatur der Umgebung und so erklärt sich, dass im Anfang die Zerlegung langsam, später sneller fortschreitet; andererseits findet sich beim Fortschreiten der Zerlegung eine immer geringere Zahl unzerlegter Gastheilchen in der Nähe der Wände, woraus ein allmähliges Abnehmen der Zerlegungsgeschwindigkeit hervorgehen muss. Hieraus lässt sich also à priori ableiten dass es ein bestimmtes Maximum der Zerlegungsgeschwindigkeit geben müsse, wie es auch Wurtz beobachtet hat."

Uit deze beschouwingen volgt dan, dat men uit de proeven van Wurtz niet mag besluiten tot de dissociatiespanning van amyleenbroomhydraat, omdat daarbij het maximum der ontleding bij de respectieve temperaturen niet is verkregen, zooals bleek uit de bepalingen der densiteit bij 225°, waar de dissociatiespanning gevonden is als 157$^{m.m.}$ en als 415$^{m.m.}$; een verschil voorzeker, dat de onbruikbaarheid der hier bepaalde densiteiten om daaruit de dissociatiespanning af te leiden, overtuigend bewijst.

Om eene andere reden nog, meen ik, dat men uit de densiteiten van een gas, dat ontleed wordt, bepaald volgens de methode van Dumas, niet mag besluiten tot de maat van ontleding, waartoe dit gas in staat zou zijn bij die temperatuur, waarvoor de densiteit bepaald is. Bij de verhitting van het amyleenbroomhydraat in den ballon ontwijkt eerst onontlede damp, later bij begin der ontleding ontwijkt een mengsel

van amyleenbroomhydraat, van amyleen en van broom-waterstof. Nu is het de vraag of het ontwijkende gas dezelfde zamenstelling heeft als het gas in den ballon en of dit laatste steeds een homogeen mengsel is.

Men mag hier de uitstrooming van het gasmengsel uit de fijne opening niet vergelijken bij de uitstrooming van een homogeen gasmengsel door een fijne opening door mechanischen druk, waar de samenstelling van het uitstroomend gas homogeen is met het terugblijvend, zooals uit de proeven van Bunsen blijkt, waar hij uit de snelheid waarmee een gas door een fijne opening stroomt de densiteit afleidt. Wijl de ontleding het meest aan de wanden van den ballon moet plaats hebben, zou het kunnen zijn dat de *lichtere* ontledingsproducten sneller ontweken dan het onontlede gedeelte, zoodat het in den ballon terugblijvend gas bij de toesmelting grooter densiteit zou hebben, dan het uitgewekene.

Zoolang het amyleen en het broomwaterstof in de verhouding hunner atoomgewichten ontwijken, zal een ongelijkmatige uitstrooming der bestanddeelen van het mengsel bij de proef niet blijken. Zoo echter deze niet meer in hun atoomverhouding ontwijken, zal de proef het kunnen aanwijzen. Bij de bekoeling der dichtgesmolten buis gaat het ontlede gedeelte van het gasmengsel zich weer verbinden tot amyleenbroomhydraat. Zoo nu echter het amyleen en het broomwaterstof niet in de verhouding hunner atoomgewichten ontweken zijn en dus ook hier niet

in die verhouding aanwezig zijn, zal er van het een of het ander eene hoeveelheid in den gasvorm terugblijven, die boven kwik gemeten kan worden. Bij de eerste bepalingen van Wurtz schijnt dit niet te hebben plaats gehad, daar hij opgeeft dat bij de bepaling bij 295° in 0,$^{gr.}$685 van het mengsel slechts een te veel aan broomwaterstof aanwezig was van 0,$^{gr.}$008. Bij zijn laatste bepaling bij 360° echter is deze fout aanmerkelijk grooter. Daarbij bleef in den ballon (zie de noot op pag. 105), die 257$^{c.c.}$ inhoud had, 5,$^{c.c.}$8 broomwaterstof over, gemeten bij 8 graden onder een druk van 0,$^{m.}$755. Zoo wij voor deze 5,8 kubiek centimeters het volumen berekenen bij 360°, zoo hebben wij de algemeene formule

$$V_{t'} = \frac{V_t\,(1 + at')}{1 + .at};$$

waarin t' de temperatuur waarvoor het volumen van het gas berekend moet worden en t die, waarbij het gemeten is, voorstelt, terwijl a de uitzettingscoëfficient der gassen is bij een verhooging van 1 graad in temperatuur. Wij vinden in ons geval voor

$$V_{360} = \frac{5{,}8\,(1 + 0{,}375 \times 360)}{1 + 0{,}375 \times 8} = 197{,}^{c.c.}2$$

Hieruit blijkt, dat zoo het broomwaterstof onder een druk van 0,$^{m.}$755 bij de proef aanwezig was, er bijna $^4/_5$ gedeelten van den ballon door het te veel van dit gas werd ingenomen, zoodat het specifiek lichtere amyleen (densiteit 2,43) veel sneller uit den ballon

ontweken moet zijn, dan het specifiek zwaardere broomwaterstof (densiteit 2,80).

Dat echter het hier als broomwaterstof gemeten gas volkomen zuiver geweest is, zou men kunnen betwijfelen, op grond dat dan de gevonden densiteit meer tot die van het broomwaterstof genaderd zou zijn. Uit dit te veel aan broomwaterstof blijkt de onwaarde der hier gedane densiteitsbepaling om daaruit tot de temperatuur van totale ontleding van het amyleenbroomhydraat te besluiten.

Het resultaat van ons onderzoek is alzoo, dat uit de vergelijking van het ontledingsproces met het verdampingsproces niet mag worden besloten tot een gedeeltelijke ontleding (dissociatie) van gasvormige verbindingen, afhankelijk van verschil in temperatuur en in druk.

Dat verder uit de densiteitsbepalingen van Wurtz voor amyleenbroomhydraat, deze evenmin op overtuigende wijze blijkt. Dat bij de berekening der dissociatiespanning eener stof, waar de verbindingswarmte van de bestanddeelen bij 0° in rekening komt, een willekeurig getal verkregen wordt.

Dat de dissociatiespanning van amyleenbroomhydraat evenmin, uit de densiteiten door Wurtz bepaald, mogen worden berekend.

Eindelijk dat de wetten voor de dissociatie, zoo deze mocht bestaan, hier niet zijn gebleken.

Om op deze uitvoerige wijze al de proeven die later aangaande het in ons proefschrift behandelde

onderwerp zijn bekend geworden, aan een critisch onderzoek te onderwerpen, zou ons te ver leiden en het plan van ons werk, dat met een bepaald doel is ondernomen, verre te buiten gaan.

De rijkdom van het onderwerp was een hinderpaal voor eene behandeling daarvan in zijnen geheelen omvang.

STELLINGEN.

I.

Ten onregte zegt Deville, *Leçons sur la dissociation:* »En essayant de formuler le plus nettement possible les idées aujourd'hui en cours sur la combinaison, je trouve qu'on ne peut mieux la définir que par le fait du changement d'état".

II.

De door Deville berekende latente ontledingswarmte voor waterdamp is niet analoog met de latente verdampingswarmte.

III.

De temperatuur die bij de verbinding van twee lichamen ontstaat, mag niet worden afgeleid uit de

verbindingswarmte dier stoffen, bepaald voor een zekere temperatuur.

IV.

Dat de waargenomen temperatuur der hydroxygeen-vlam ligt beneden de zoogenaamd berekende is geen bewijs voor de dissociatie van waterdamp.

V.

Ten onrechte leidt Deville de dissociatiespanning van waterdamp bij 2500° af uit de berekende samenstelling der hydroxygeen-vlam.

VI.

Uit de dampdichtheidbepalingen van Wurtz voor amyleenbroomhydraat bij verschillende temperaturen, mag men niet besluiten tot de maat van ontleding waartoe amyleenbroomhydraat voor deze temperaturen in staat is.

VII.

Bij deze proeven heeft de ontleding in den ballon hoofdzakelijk aan de wanden plaats.

VIII.

De volgende definitie van Mohr is slecht (Mech. Theor. der Chem. Affinität, pag. 121):

»Die Dissociation ist der entgegengesetzte Vorgang der chemischen Vereinigung, wobei der gasförmige Körper seine Molekularwärme wieder aufnimmt die er bei der Vereinigung verloren hat."

IX.

Het is wenschelijk om bij de spec. gewichtsbepaling van gassen, uit te gaan van waterstof als eenheid.

X.

Als microchemische reacties op eiwitstoffen zijn het meest aan te bevelen de »xanthoprotëin"-reactie en die met een koperzout en alkali.

XI.

De stelling dat de normale plant haar stikstof opneemt als ammoniakverbinding of als nitraat, wordt door de onderzoekingen van Hampe en Wagner niet weerlegd.

XII.

Sachs (Exp. physiol. p. 33) kent aan het licht een te geringen invloed toe op de celverdeeling in de plant.

XIII.

Ter verklaring der beweging der gletschers mag geen plastische toestand van het ijs worden aangenomen.

XIV.

Het aanwezig zijn van steenkool in de streken van het hooge noorden bewijst niet dat daar weleer een warmer klimaat heerschte.

XV.

Bij het ontstaan van petroleum hebben dierlijke organismen een groote rol gespeeld.

XVI.

Ten onrechte wordt, in het ontwerp van wet tot regeling van het Hooger Onderwijs (artt. 111 en 112), ter verkrijging van het meesterschap in de scheikunde geen wiskunde gevorderd.

XVII.

»Der eigentliche Werth einer Theorie besteht nicht etwa in der ihr zu Grunde liegenden Hypothese, sondern darin, das sie erkannte Thatsachen einheitlich zu verknüpfen und neue Beziehungen zu erkennen gestattet." (Naumann).

Voordat ik afscheid neem van de Academie, neem ik deze gelegenheid te baat om een woord van dank te brengen aan U Hoogleeraren der wis- en natuurkundige faculteit, wier onderwijs ik het geluk had te mogen genieten.

Het doet mij leed, dat ik mijne erkentelijkheid niet meer kan betuigen aan mijne oud-leermeesters ERMERINS en MULDER, wien helaas te vroeg het genot van een welverdiende rust werd ontzegd. Inzonderheid heb ik hier U te gedenken, Hooggeleerde heer P. J. VAN KERCKHOFF, die mij steeds, met de meeste bereidwilligheid hebt ter zijde gestaan bij mijne studiën, door wier richting ik natuurlijkerwijze meer tot U, dan tot een mijner andere leermeesters werd gebracht. Wees overtuigd van mijne waardeering van het vele, dat gij tot mijne vorming hebt bijgedragen.

Ontvang ook gij mijnen dank, Hooggeleerde Promotor TJADEN MODDERMAN, voor de hulp, die gij mij welwillend verleend hebt bij het nazien van mijn proefschrift.

DRUKFOUTEN.

Pag. 3,	regel 8, v. o.,	staat: verschijnsel;	lees: verschijnsels.
„ 46,	„ 8, v. o.,	„ w. l.	„ w. e.
„ 52,	Noot 2,	„ 33	„ 32.
„ 54,	„ 1, v. o.,	„ (Bo	„ Bo
„ 64,	„ 13, v. o.,	„ bij	„ van.
„ 68,	„ 5, v. b.,	„ 16000°	„ 1600°.
„ 73,	„ 5, v. b.,	„ pag. 75	„ pag. 50.
„ 74,	„ 2, v. o.,	„ se	„ ce.
„ 75,	„ 7, v. b.,	„ dédat	„ d'état.
„ 76,	waar hier staat:	$(H_2 + O)$	„ $H_2 + O$.
„ 85,	regel 2, v. o.,	staat: (1—x	„ (1—x).
„ 86,	„ 3, v. b.,	„ 0,474	„ 0,574.



